

BISHOMO-DIEN-ADDITIONEN
AN EXO-METHYLEN-QUADRICYCLANE
UND QUADRICYCLANONE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
JÜRGEN WERP
aus Ostbevern

1978

BISHOMO-DIEN-ADDITIONEN
AN EXO-METHYLEN-QUADRICYCLANE
UND QUADRICYCLANONE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau



vorgelegt von
JÜRGEN WERP
aus Ostbevern
1978

Dekan:	Prof. Dr. R. Rimpler
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent:	Prof. Dr. S. Kabuss

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 29.6.1978



Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach, danke ich sehr herzlich für viele Anregungen und für sein großes Interesse an dieser Arbeit.

Ferner gilt mein Dank allen Kollegen, die mich mit Rat-schlägen und Diskussionen während dieser Arbeit unter-stützt haben; ganz besonders danke ich Herrn Dr. L. Knothe.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

L. Knothe, H. Fritz, J. Werp, H. Babsch und H. Prinzbach,
Liebigs Ann. Chem., 1977, 709

In dieser Dissertation nicht aufgeführte Ergebnisse wurden publiziert in:

H.-D. Martin, C. Heller und J. Werp, Chem.Ber. 107, 1393 (1974)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. EXO-METHYLEN-BICYCLO[2.2.1]HEPTA-2,5-DIEN-DERIVATE (Methylenbornadiene)	8
2.1 Spektrale Daten	13
3. EXO-METHYLEN-TETRACYCLO[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]HEPTAN- DERIVATE (Methylenquadricyclane)	18
3.1 Thermolyse der Quadricyclane	22
3.2 Thermolyse der Methylenquadricyclane	26
4. TETRACYCLO[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]HEPTAN-3-ON-DERIVATE (Quadricyclanone)	29
4.1 Reaktionen der Quadricyclanone	31
5. CYCLOADDITIONSREAKTIONEN AN EXO-METHYLENQUADRICYCLANE (Darstellung von 1:1-Addukten)	34
5.1 Allgemeines	34
5.2 Cycloadditionen an den Isopropylidenquadricyclan- dimethylester <u>40</u>	41
5.2.1 Addition von Dicyanacetylen	41
5.2.2 Addition von Hexafluor-2-butan	42
5.2.3 Addition von Acetylendicarbonsäure- dimethylester	43
5.2.4 Addition von Propiolsäure-methylester	45
5.2.5 Strukturen	45
5.3 Cycloadditionen an den Isopropylidenquadricyclan- monomethylester <u>83</u>	47
5.3.1 Addition von Dicyanacetylen	47
5.3.2 Addition von Hexafluor-2-butan	48
5.3.3 Addition von Acetylendicarbonsäure- dimethylester	51
5.3.4 Addition von Propiolsäure-methylester	53
5.3.5 Strukturen	54

	Seite
5.4 Cycloadditionen an den Ethylidenquadricyclan- dimethylester <u>85</u>	56
5.5 Cycloadditionen an das Methylenquadricyclan <u>130</u>	57
5.6 Zusammenfassung und Diskussion	58
6. CYCLOADDITIONEN AN QUADRICYCLANONE	61
6.1 Vorbemerkung	61
6.2 Bisherige Ergebnisse	63
6.3 Additionen	65
6.4 Zusammenfassung und Diskussion	72
7. REAKTIONEN DER 1:1-ADDUKTE	77
7.1 Photolyse des 9-Isopropyliden-exo-tricyclo- [4.2.1.0 ^{2,5}]nonadiens <u>153</u>	77
7.1.1 Thermolyse von <u>212</u>	83
7.2 Thermolyse der 1:1-Addukte an exo-Methylenquadri- cyclane	86
7.2.1 Diskussion	92
8. BISADDUKTE AUSGEHEND VON EXO-METHYLEN-QUADRICYCLANEN	96
8.1 Vorbemerkung	96
8.2 Umsetzung von <u>40</u> mit zwei Mol Acetylendicarbon- säure-dimethylester	97
8.3 Umsetzung von <u>40</u> mit zwei Mol Propiolsäure- methylester	104
8.4 Umsetzung von <u>40</u> mit zwei Mol Dicyanacetylen	105
8.5 Umsetzung von <u>155</u> mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester	106
8.6 Umsetzung von <u>156</u> mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester	107
8.7 Umsetzung von <u>153</u>	108
8.8 Bisadditionen an <u>83</u>	111
8.9 Umsetzung von <u>85</u> mit zwei Mol Acetylendicarbon- säure-dimethylester	115
8.10 Zusammenfassung der Bisadditionen an exo-Methylen- quadricyclane	116

	Seite
9. UMSETZUNGEN DER 1:2-ADDUKTE <u>243</u> UND <u>255</u>	118
9.1 Vorbemerkung	118
9.2 Hydrierung (Deuterierung)	118
9.3 Umsetzung mit Diazomethan	124
9.4 Photolyse	127
9.4.1 Mechanismus der Photolyse von <u>243</u> und <u>255</u>	132
9.4.2 Thermolyse der Photoprodukte	134
9.5 Diskussion	136
10. ZUSAMMENFASSUNG	140
11. EXPERIMENTELLER TEIL	142
12. ANHANG	200
13. LITERATUR	201

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

ADM	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
HFB	Hexafluor-2-butin
MSA	Maleinsäureanhydrid
TCÄ	Tetracyanethylen
E	CO_2CH_3

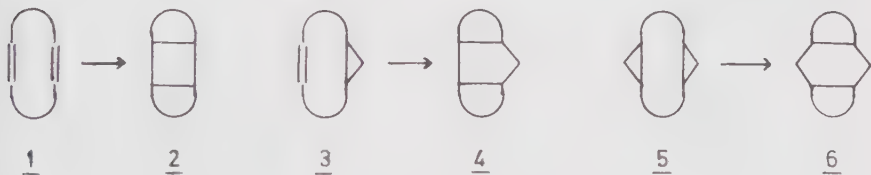
Weitere Abkürzungen erfolgen nach der "Anleitung zur Abfassung von Manuskripten für die CHEMISCHEN BERICHTE".

Für alle Modellbetrachtungen wurden "Framework-Modelle" benutzt.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Cyclopropan nimmt aufgrund der Spannungsenergie und der besonderen elektronischen Verhältnisse in der Reihe der alicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe eine Sonderstellung ein. Die durch zahlreiche Untersuchungen belegte Ähnlichkeit mit einer C=C-Doppelbindung in den chemischen sowie physikalischen Eigenschaften (1) führte zu dem Konzept der "Homo"-Reaktionen und "Homo"-Verbindungen. Dabei unterscheidet man σ -Homo- (Ersatz von C=C-Doppelbindungen eines konjugierten Systems durch Cyclopropan) und π -Homo-Verbindungen (Einschub von sp^3 -Zentren zwischen konjugierte Doppelbindungen) (2). Im Zusammenhang mit den von WINSTEIN eingeführten Begriffen der "Homokonjugation" und "Homoaromatizität" (3,4) sind insbesondere σ -Homobenzole und ihre π -Isomeren nach wie vor aktuell (5,6).

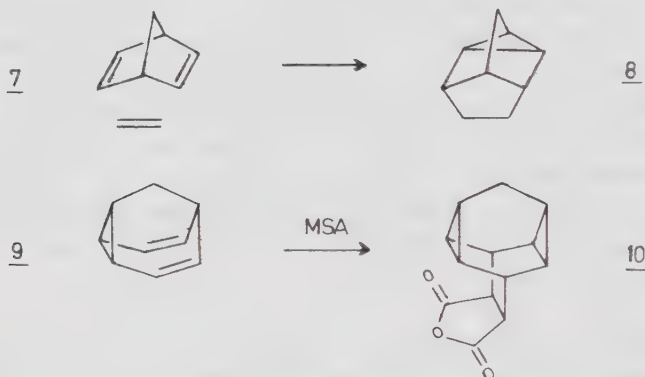
Von erheblichem theoretischen und präparativen Interesse ist die Frage, inwieweit in Cycloadditionsreaktionen eine oder mehrere Doppelbindungen durch Dreiringe ersetzt werden können. Die dem



wohlbekannten $[2\pi + 2\pi]$ -Prozeß 1 $\rightarrow$ 2 entsprechende intramolekulare $[2\pi + 2\sigma]$ -Isomerisierung 3 $\rightarrow$ 4 gelingt photochemisch (7), metallkatalysiert (8) und - bei geeigneter Substitution - auch thermisch (9). Eine derartige $[2\sigma + 2\sigma]$ -Cycloaddition zwischen zwei Dreiringen 5 $\rightarrow$ 6 ist dagegen unseres Wissens bis heute nicht gelungen (10). Versuche, die $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition auch intermolekular zu erreichen, blieben ebenfalls erfolglos (7)



Für die Diels-Alder-Reaktion ergeben sich die beiden Möglichkeiten einer Cycloaddition an ein π -Homo- und an ein σ -Homo-Dien. Beispiele für den ersten Fall sind die symmetriererlaubten (11) $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen (Homo-Diels-Alder-Reaktionen) an Norbornadiene 7 $\rightarrow$ 8 (12) sowie die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Barbaralan 9 $\rightarrow$ 10 (6).



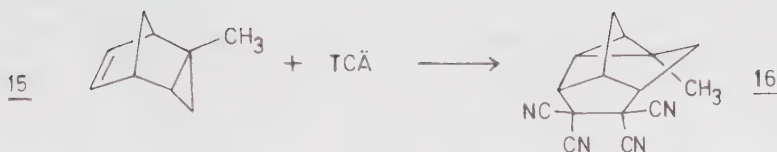
Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch die bisher nicht verwirklichte $[2\pi + 2\sigma + 2\pi]$ -Addition an das exo- Tricyclo- $[3.2.1.0^{2,4}]$ oct-6-en 11 zu 12.



Für die Umsetzung des endo-Isomeren 13 mit TCÄ nehmen BATTISTE et al. (13) einen mehrstufigen, dipolaren Reaktionsverlauf zu 14 an (andere Dienophile ergeben nur komplexe Gemische).



Das formal "richtige" - 12 entsprechende - Produkt bildet sich jedoch über mehrere Stufen aus 15 (14).



σ -Homo-Dien-Additionen wären präparativ besonders wertvoll. Analog zu der in unzähligen Beispielen realisierten Darstellung von Sechsring-Derivaten durch die $[4\pi + 2\pi]$ -Diels-Alder-Reaktion (15) $\underline{17} \rightarrow \underline{18}$ würden durch $[2\pi + 2\sigma + 2\pi]$ - bzw. $[2\sigma + 2\sigma + 2\pi]$ -Additionen an Vinylcyclopropane $\underline{19} \rightarrow \underline{20}$ bzw. Bicyclopropyle $\underline{21} \rightarrow \underline{22}$ Siebenring- bzw. Achtring-Systeme zugänglich.



Für den Additionstyp $\underline{19} \rightarrow \underline{20}$ sind einige Beispiele in der Literatur angegeben^{*)}. Nach neueren Untersuchungen erscheinen jedoch in allen diesen Fällen Synchronreaktionen zumindest bei der Verwendung von TCÄ als Dienophil unwahrscheinlich. So konnten PASTO und CHEN (18) die von SAREL und BREUER (19) beschriebene Umsetzung $\underline{23} \rightarrow \underline{24}$ nicht reproduzieren (möglicherweise spielen katalytische Effekte eine Rolle).

^{*)} Vgl. auch die Reaktion von Vinylcyclopropan mit Eisenpentacarbonyl (16). Zu Cycloadditionen an Alkenylidencyclopropane s. (17).

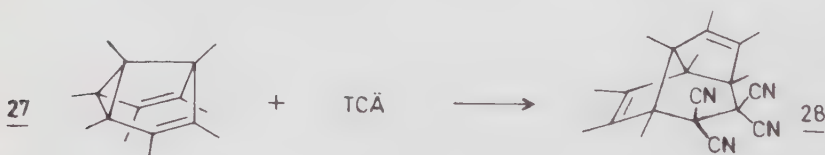


Für die ursprünglich als $[2\pi + 2\sigma + 2\pi]$ -Cycloaddition interpretierte Reaktion 25 $\rightarrow$ 26 (20) ist inzwischen ein mehrstufiger Verlauf über ein primäres $[2\pi + 2\pi]$ -Addukt sichergestellt (21).



$[2 + 2]$ -Addukte wurden auch in einer Reihe von Fällen bei Umsetzungen von Vinylcyclopropanen mit Dienophilen (insbesondere mit TCÄ) nachgewiesen (22).

Für die Additionen an das Octamethyl-Semibullvalen 27 (23) und Homocyclobutadien 29 (24) erscheint ein Synchronmechanismus ebenfalls wenig wahrscheinlich.



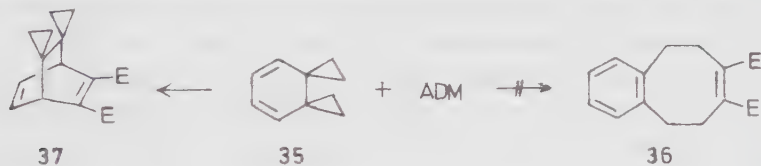
Die Ergebnisse eingehender Untersuchungen der Additionen an Homopyrrole (z.B. 31) durch FOWLER (25) lassen sich nur bei der Verwendung von ADM als Dienophil mit gleicher Wahrscheinlichkeit über eine dipolare Zwischenstufe wie auch über einen Synchronmechanismus deuten.



Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Homofulvene 33 keine $[2\pi + 2\sigma + 2\pi]$ -Cycloaddition eingehen, sondern eine Homo- $[6 + 2]$ -Cycloaddition (26).



Bishomodien-Additionen an Bicyclopopyl sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Mißerfolge wurden für die Reaktionen von 2-Phenylbicyclopopyl mit MSA (bei 200°C) (27) und Dispiro-[2.4.2.0]decan mit TCÄ (28) berichtet. In 35 hat die $[2\sigma + 2\sigma + 2\pi]$ -Reaktion zu 36 gegenüber der $[4\pi + 2\pi]$ -Addition trotz des Gewinns an Aromatisierungsenergie keine Chance (29)*).

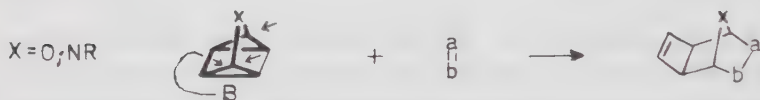


Vor allem die hohe Spannungsenergie (vgl. Kap. 3) der als Bicyclopopyl-Derivate auffaßbaren Quadricyclane ermöglicht jedoch derartige zumindest formal als $[2\sigma + 2\sigma + 2\pi]$ -Cycloadditionen deutbare Reaktionen, die stereospezifisch zu exo-Produkten führen (31-33)**).

*) Eine solche Selektivität, d.h. eine im Vergleich zur Doppelbindung deutlich geringere Reaktivität des Cyclopropanes in Cycloadditionsreaktionen beobachteten PRINZBACH et al. auch bei $[2 + 2]$ -Photocyclisierungen (30).

**) In diesem Zusammenhang seien auch erwähnt: die metallkatalysierte $[2\pi + 2\sigma]$ -Reaktion von Quadricyclan mit Olefinen (34), die thermische $[6\pi + 2\sigma + 2\sigma]$ -Cycloaddition mit Tropon (35), sowie die photochemische $[4\pi + 2\sigma + 2\sigma]$ -Umsetzung mit Anthracen (36).

Dabei beobachtet man eine bemerkenswerte Beeinflussung der Angriffspunkte des Dienophils durch die Art der Brücke X. Während carbocyclische Quadricyclane in den β -Positionen zur Brücke X angegriffen werden (Addition an die Bishomo-cyclobutadien-Untereinheit unter Spaltung der A-Bindungen) (31-33), erfolgt bei den Heterocyclen ein α -Angriff (Addition an die Bishomo-heterocyclopentadien-Untereinheit unter Spaltung der B-Bindungen) (32,37-40).



Diese gravierende Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der Quadricyclane von der Art der Brücke X fand inzwischen im Falle von $X = CH_2$, NR und O ihre Erklärung in unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Nach Arbeiten von TANNY und FOWLER (41), TABUSHI (42) und in unserem Arbeitskreis (37-40) verlaufen im Gegensatz zu den wahrscheinlich konzertierten Cycloadditionen mit den Carbocyclen die Additionen an die Heterocyclen nicht synchron (s. Kap. 5).

Verwirrend stellte sich zu Beginn dieser Arbeit die Situation bei den Methylenquadricyclan-Derivaten dar: Bei Additionsversuchen von RIVIER bildeten sich mit ADM lediglich in zwei Fällen - dem 8,8-Diphenyl-Derivat 38 und dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon 39 - die "normalen" 1:1-Addukte 41 und 42 in 85 bzw. 7.5 %iger Ausbeute (s. Kap. 5) (44,45).



38

$X = C=C(C_6H_5)_2$

41

39

$X = C=NNHC_6H_3(NO_2)_2$

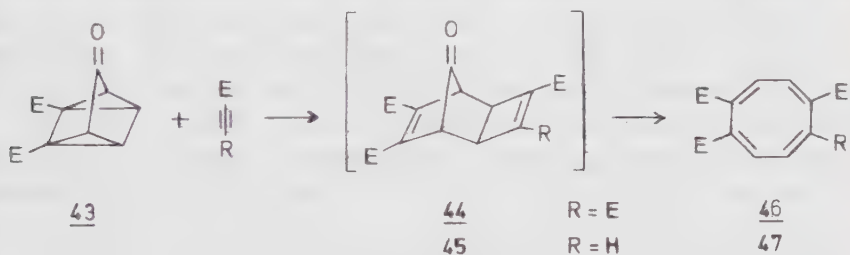
42

40

$X = C=C(CH_3)_2$

Die Umsetzung der 8,8-Dimethylverbindung 40 mit ADM ergab dagegen ein Bisaddukt, dessen Struktur trotz aller Bemühungen unklar blieb. Ebensovwenig ließ sich eine 1:1-Zwischenstufe nachweisen oder abfangen (32,44,45).

Mit der Bis-homo-dien-Addition an Quadricyclanone eröffneten PRINZBACH und RIVIER einen neuen Zugang zu speziell substituierten Cyclooctatetraen-Derivaten (32,44). Durch Addition von



ADM bzw. PM an 43 ließen sich so unter Decarbonylierung der Tetracarbonsäureester 46 bzw. der Tricarbonsäureester 47 in guten Ausbeuten gewinnen. In Analogie zu den Cycloadditionen an Quadricyclane wurde die Reaktion über die Zwischenstufen 44 bzw. 45 formuliert, welche jedoch nicht nachgewiesen werden konnten (32).

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der überraschend empfindlichen Beeinflussung der Cycloadditionsreaktionen an exo-Methylenquadricyclane durch Substituenten. Dabei war zu prüfen, inwieweit das sp^2 -Zentrum in der Brücke z.B. in 40 im Vergleich zu den anderen carbocyclischen Quadricyclanen oder den Heterocyclen einen anderen Reaktionsweg ermöglicht. In diesem Zusammenhang wurde insbesondere die Aufklärung der Struktur des 1:2-Adduktes von 40 und ADM angestrebt sowie eventueller Zwischenstufen dieser Reaktion.

Bei den Cycloadditionen an Quadricyclanone war neben den mechanistischen Aspekten - hier insbesondere die Frage der Nachweisbarkeit tricyclischer Zwischenstufen wie z.B. 44 und 45 - auch von Interesse, inwieweit sich diese Reaktion als Zugang zu Cyclooctatetraen-Derivaten ausbauen läßt.

2. EXO-METHYLEN-BICYCLO [2.2.1] HEPTA-2,5-DIEN-DERIVATE (Methylenbornadiene)

Methylenbornadiene lassen sich in einer Diels-Alder-Reaktion aus Fulvenen - darstellbar durch basenkatalysierte Kondensation von Cyclopentadien mit den entsprechenden Carbonylverbindungen - und acetylenischen Dienophilen synthetisieren. Durch Variation der Substituenten sowohl im Fulven als auch im Dienophil ist eine Vielzahl von Methylenbornadien-Derivaten zugänglich. Für präparative Zwecke befriedigende Ausbeuten erhält man jedoch nur bei ausreichender thermischer Stabilität des Fulvens bzw. genügender Reaktivität des dienophilen Partners (46-50).

In manchen Fällen muß bei der Umsetzung von Fulven und Dienophil mit dem Auftreten von 2:1- bzw. 1:2-Addukten und weiteren Nebenprodukten gerechnet werden, je nach Substitution der Reaktionspartner, den Konzentrationsverhältnissen und den Reaktionsbedingungen. Die Abtrennung der Nebenprodukte bereitet meist jedoch keine Schwierigkeiten.

7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester 49

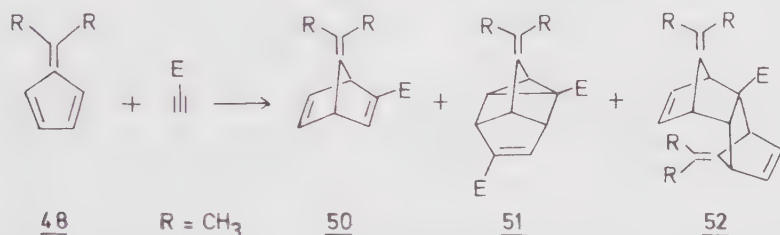
Nach ALDER (51) wird 49 bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute aus 48 und ADM gewonnen (52).



7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester 50

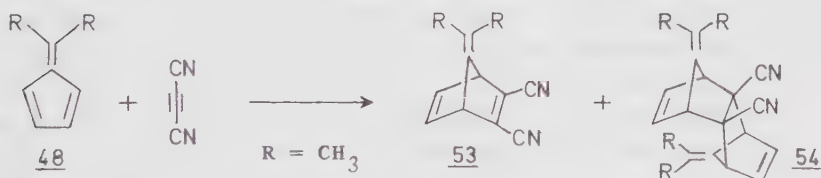
Da Propiolsäuremethylester wesentlich schwächere dienophile Eigenschaften besitzt als ADM (50b), sind zur Darstellung von 50

erheblich schärfere Bedingungen notwendig als bei 49 (45) (ca. 110°C; 48 h). 50 bildet sich nur in mäßigen Ausbeuten (ca. 30 - 35 %), zumal es unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist



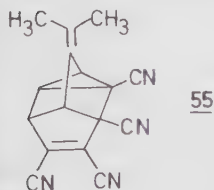
und langsam polymerisiert. Neben Polymeren enthält das Reaktionsgemisch noch das 1:2-Addukt 51 (20 %) und das 2:1-Addukt 52 (10 %) (52,53).

2,3-Dicyan-7-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 53



Dimethylfulven reagiert mit Dicyanacetylen bei Raumtemperatur fast augenblicklich zu 53 (83 %)*). 54 erhält man dabei als

Nebenprodukt. Bei hohem Dimethylfulven-Überschuß (ca. 3:1), erhöhter Reaktionstemperatur und längeren Reaktionszeiten bildet sich dieses 2:1-Addukt fast ausschließlich. Das 51 entsprechende [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsprodukt 55 konnte bei den angewandten Bedingungen im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.



*) Die Darstellung von 53 in mäßiger Ausbeute (37 %) wurde bereits beschrieben (54), allerdings - mit Ausnahme der UV-Werte - ohne Angabe spektroskopischer Daten und etwaiger Nebenprodukte.

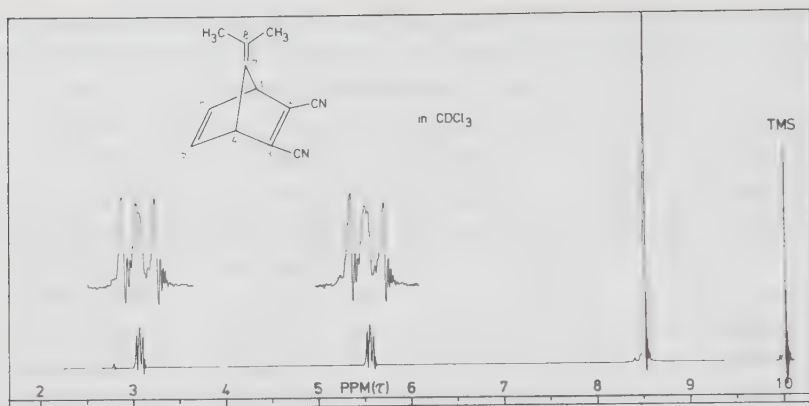
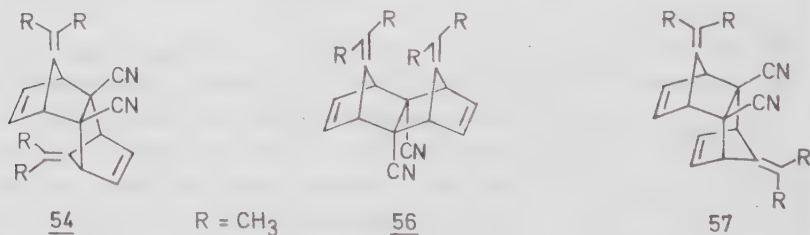


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 53 (60 MHz).

Die Norbornadienstruktur 53 ist durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt. Man erhält das für Norbornadiene typische AA'XX'-Spektrum für die olefinischen ($\tau = 3.05$) und die Brückenkopfprotonen ($\tau = 5.55$) und ein Singulett bei $\tau = 8.50$ für die äquivalenten Methylgruppen. Diese Daten stimmen gut überein mit denen analoger Verbindungen (52).

Für das 2:1-Addukt aus Dimethylfulven und Dicyanacetylen muß a priori die drei Strukturen 54, 56 und 57 in Betracht ziehen.



Mit dem ^1H -NMR-Spektrum sind aus Symmetriegründen die Strukturen 56 und 57 nicht vereinbar. Damit kommt dem 2:1-Addukt die endo-anti-exo-Geometrie 54 zu in Übereinstimmung mit der von RIVIER für 52 bewiesenen Struktur (52). Durch Doppelresonanzexperiment konnte gezeigt werden, daß jeweils die Pseudotriplets bei

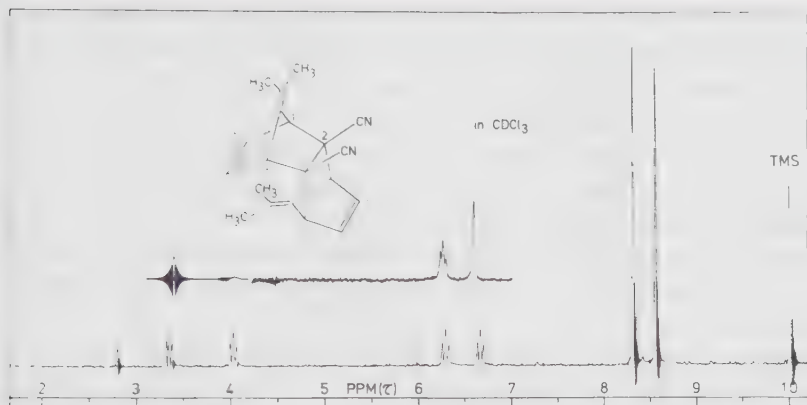


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von **54** (60 MHz).

$\tau = 3.35$ und 6.67 sowie bei $\tau = 4.03$ und 6.29 ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -System bilden. Der Einfluß der Anisotropieeffekte der Cyan-Gruppen bzw. der anti-Isopropyliden-Gruppe auf die chemischen Verschiebungen von 1-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H und 8-H bzw. 9-H und 10-H ist nicht zweifelsfrei abschätzbar. Eine vollständige Zuordnung kann möglicherweise mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effektes (55) erreicht werden, da der Abstand zwischen den Methylprotonen der anti-Isopropyliden-Gruppe und 9-H und 10-H am Modell nur ca. $1.5 \text{ \AA}$ beträgt. Dieser Versuch war aber bisher aus apparativen Gründen nicht durchführbar.

7-Ethyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester **59**

Im Gegensatz zur Umsetzung von Dimethylfulven mit ADM verläuft die Reaktion von 6-Methylfulven mit ADM bei Raumtemperatur sehr



langsam. Bei 70°C ist sie jedoch bereits nach 1.5 h beendet. Da sich **59** durch Destillation nur unter großen Substanzverlusten

rein erhalten läßt, ist die chromatographische Aufarbeitung vorzuziehen. Nebenprodukte analog zu 51 und 52 konnten in dem Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Bei den gewählten milden Reaktionsbedingungen ist ihre Bildung allerdings auch nur in sehr geringem Umfang wahrscheinlich. Eine gezielte Synthese dieser Produkte würde vor allem wesentlich längere Reaktionszeiten (ca. 48 h) erfordern (53).
Der Strukturbeweis für 59 folgt aus den spektroskopischen Daten.

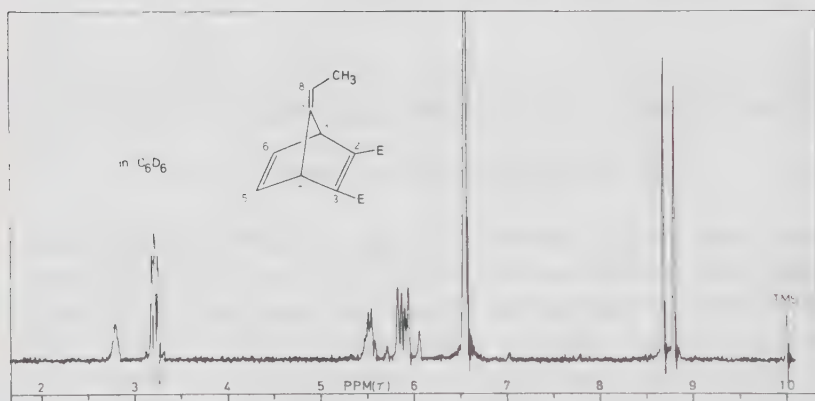
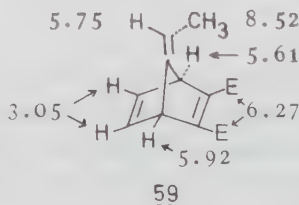
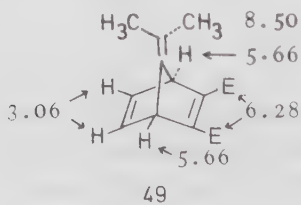


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von 59 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

5-H, 6-H	$\tau = 3.23$ (m)
1-H	= 5.44 - 5.60 (m)
8-H	= 5.90 (q, J = 7.0 Hz)
4-H	= 5.80 - 5.97 (m)
OCH_3	= 6.56 (s, 6H)
CH_3	= 8.74 (d, J = 7.0 Hz)

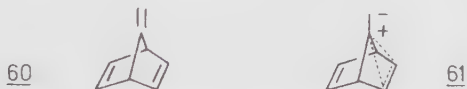
Die Zuordnung der Signale für 1-H und 4-H beruht auf dem Vergleich mit den Werten von 49 (jeweils in CCl_4 gemessen):



Entkopplungsexperimente bei 100 MHz lieferten folgende Kopplungskonstanten: $J_{1,4} = 2.5 \text{ Hz}$ $J_{1,8}$ und $J_{4,8} \leq 1.0 \text{ Hz}$.

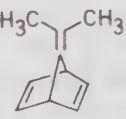
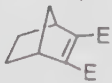
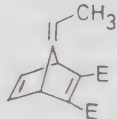
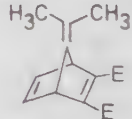
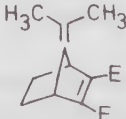
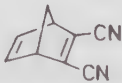
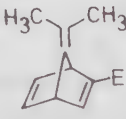
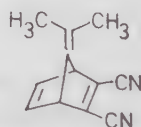
2.1. Spektrale Daten

Die ^1H -NMR-Daten wurden bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der jeweiligen Norbornadiene diskutiert. Die für diese Verbindungen charakteristischen relativ langwelligen UV-Absorptionen (s. Tab. 1) sind überwiegend auf "through space"-Wechselwirkungen der räumlich günstig angeordneten π -Orbitale zurückzuführen (56, 57). In den exo-Methylenornbornadienen 60 und 62 ist die gekreuzte longicyclische Wechselwirkung auch der exo-cyclischen Doppelbindung mit dem Norbornadien- π -System durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen (58,59). Hinweise aus Dipolmomenten, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren belegen eine Polarisierung dieser Doppelbindung (58). Insbesondere aufgrund der außergewöhnlich großen Differenz der chemischen Verschiebung von C-7 und C-8 im ^{13}C -NMR-Spektrum von 60 postulierten HOFFMANN und KURZ (60) eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den drei C=C-Doppelbindungen in 60, derzufolge die semicyclische C=C-Bindung im Sinne von 61 polarisiert wird.

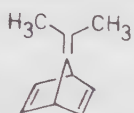
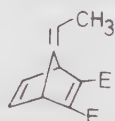
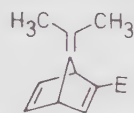
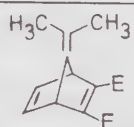
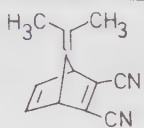
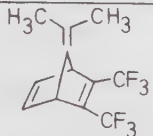
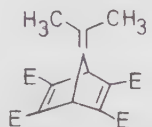


Angesichts der für diese Arbeit als Ausgangsprodukte synthetisierten Methylenornbornadien-Derivate stellte sich die Frage, ob die mit 61 postulierte Ladungsdelokalisierung und speziell auch die Beteiligung der C-Atome 2,3,5 und 6 bei geeigneter Substitution mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachweisbar ist. Die Daten der in Tabelle 2 zusammengefaßten Verbindungen zeigen im Zusammenhang mit weiterem umfangreichem Vergleichsmaterial, daß Alkyl- und Arylreste am negativen Dipolende (C-8) von 60

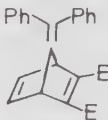
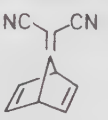
Tab. 1: UV-Maxima einiger ~~exo~~-Methylenbornadiene im Vergleich mit den entsprechenden Norbornadienen und Norbornenen.

 <u>63</u> (61) Gas $\lambda_{\max}$ (ϵ) 195 (4100)	 <u>7</u> (62) Gas $\lambda_{\max}$ (ϵ) 230 (sh, 200)	 <u>60</u> (58) MeOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 235 (sh, 60)	 <u>62</u> (59) Ether $\lambda_{\max}$ (ϵ) 300 (sh, 30) 260 (sh, 184)
 <u>64</u> (54) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 237 (5700)	 <u>65</u> (54) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 280 (sh, 1200) 236 (3900)	 <u>50</u> CH_3CN $\lambda_{\max}$ (ϵ) 290 (1000)	 <u>49</u> (54) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 308 (870)
 <u>66</u> (54) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 231 (6300)	 <u>67</u> (63) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 291 (610) 251 (5300)	 <u>50</u> (52) EtOH $\lambda_{\max}$ (ϵ) 293 (1250)	 <u>53</u> CH_3CN $\lambda_{\max}$ (ϵ) 332 (570) 243 (6200)

Tab. 2: ^{13}C -Chemische Verschiebungen (ppm) von Methylenbornadien-Derivaten ($m = \text{Mittelwert} = \delta_{\text{C-7}} + \delta_{\text{C-8}}/2$).

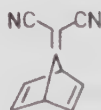
Verb.	Pos.	δ (ppm)	$\delta_{\text{C-7}} - \delta_{\text{C-8}}$	m
<u>60</u> (60)		8	78.5	
	7	177.1	98.6	127.8
	2/3	141.9		
<u>62</u> (59)		8	93.7	
	7	165.7	72.0	129.7
	2/3	142.7		
<u>59</u>		8	92.9	
	7	167.1	74.2	130.0
	5/6	142.2/141.5		
<u>50</u>		8	97.9	
	7	164.1	66.2	131.0
	5/6	143.4/141.6		
<u>49</u>		8	100.0	
	7	162.1	62.1	131.1
	5/6	142.3		
<u>53</u>		8	103.7	
	7	161.2	57.5	132.5
	5/6	141.6		
<u>68</u>		8	100.8	
	7	161.2	60.4	131.0
	5/6	142.3		
<u>69</u>		8	105.6	
	7	158.8	53.2	132.2

Tab. 2: (Fortsetzung)

<u>70</u>		8	112.9		
		7	164.0	51.1	138.5
		5/6	142.3		
<u>71</u> (64)		8	59.3		
		7	191.3	132.0	125.3
		2/3	140.0		

die gleichen Veränderungen wie an "normalen" C=C-Doppelbindungen bewirken (s. ausführliche Diskussion in Lit. 64). Eine durch Alkylreste an C-8 verminderte oder durch Arylreste verstärkte Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in Methylennorbornadienen ist somit nicht feststellbar (65). Lediglich bei Cyansubstitution (in 71) an C-8 könnte eine geringe homokonjugative Beteiligung der endo-cyclischen C=C-Doppelbindung eine Rolle spielen. Elektronenziehende Gruppen an C-2, C-3, C-5, C-6 verringern die Differenz $\delta_{C-7} - \delta_{C-8}$ um grob additive Werte. In der Reihe 50, 49 und 69 beträgt dieser Effekt im Vergleich zu 62 bei einer, zwei bzw. vier Estergruppen 5.8, 9.9 bzw. 18.8 ppm. Der Mittelwert m wird jedoch kaum beeinflusst.

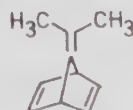
Die δ -Werte von C-2/C-3 bzw. C-5/C-6 unterscheiden sich nur geringfügig. Am Beispiel von 60, 62 und 71 zeigt sich, daß elektronenliefernde Substituenten eine Tieffeld- (vgl. auch 49 und 59), elektronenziehende hingegen eine Hochfeldverschiebung zur Folge haben.



71



60



62

$^{13}\text{C-NMR}$

C-2, C-3: $\delta = 140.0$

141.9

142.7 ppm

C-2, C-3: $^1J_{C,H} = 182.7$

175.8 (64)

- Hz



7



63



72



73

$^{13}\text{C-NMR}$

C-2, C-3:	$\delta = 143.5^{1)}$	$135.5^{1)}$	$115.7^{3)}$	$126.7 \text{ ppm}^{3)}$
C-5, C-6:	$\delta = -$	-	122.8	- ppm
C-2, C-3: $^1J_{\text{C,H}}$	$= 172.5^{2)}$	$165.5^{2)}$	192.3	193.8 Hz
C-5, C-6: $^1J_{\text{C,H}}$	$= -$	-	177.3	- Hz
	$1)(66)$	$2)(67)$	$3)(68)$	

Wenn auch die Effekte in der Reihe 62, 60, 71 im Vergleich zu 7, 63, 72, 73 nur sehr gering sind, so weist die gute Korrelation doch auf eine von 62 zu 71 ansteigende Polarisierung im Sinne von 61 hin. Darauf deuten insbesondere auch die Abstufungen der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C,H}}$. Demnach könnte wenigstens bei 71 eine - wenn auch nur geringe - homokonjugative Beteiligung der endocyclischen C=C-Bindung eine Rolle spielen. Die große Verschiebungsdifferenz der C-Atome der semicyclischen C=C-Bindung in den anderen Methylenbornadienen (insbesondere in 60) dürfte hingegen eher eine spezielle Eigenschaft dieser Doppelbindung sein als die Konsequenz einer substantiellen, von Ladungstrennung begleiteten "Homo"- bzw. "Bicycloaromatizität" (4). Damit in Einklang steht die Tatsache, daß substantielle Elektronendelokalisierung infolge Homokonjugation zwar in zahlreichen ionischen, nicht aber in neutralen Molekülen beobachtet wurde (69).

3. EXO-METHYLEN-TETRACYCLO [3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]HEPTAN-DERIVATE (Methylenquadricyclane)

Im Bicyclo [2.2.1] hepta-2,5-dien-System sind die Doppelbindungen so zueinander angeordnet (70), daß elektronische Wechselwirkungen möglich sind (s. Kap. 2.1). Neben den erwähnten Aussagen aus den PE-Spektren finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele von Reaktionen, die für eine Homokonjugation sprechen - so z.B. die Addition von radikalischen, elektrophilen oder dienophilen Partnern (12).



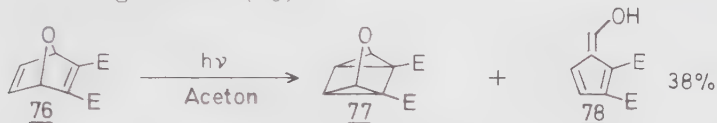
Die räumliche Nähe der π -Orbitale im Norbornadien ermöglicht die photochemische Valenzisomerisierung in das Quadricyclan, die erstmals CRISTOL und SNELL bei der Bestrahlung der Norbornadien-2,3-dicarbonsäure gelang (71).



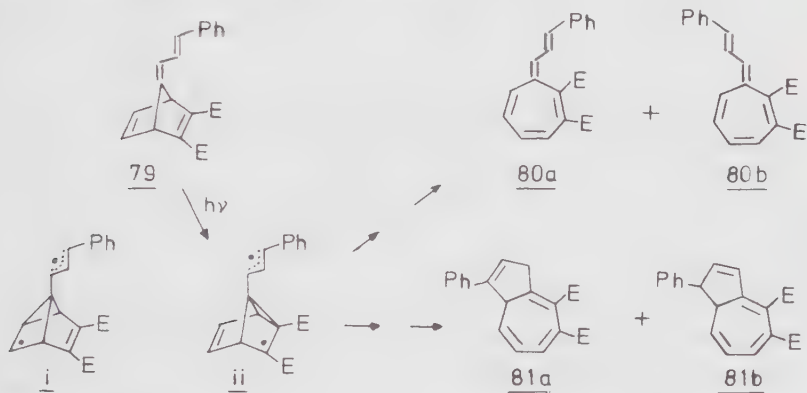
Inzwischen sind zahlreiche Beispiele für photochemische Valenzisomerisierungen verschieden substituierter carbo- und heterocyclischer Norbornadiene zu Quadricyclanen bekannt geworden (72-77). Nach Untersuchungen von KAUPP wird angenommen, daß die Reaktion nicht konzertiert verläuft, sondern in zwei Stufen über ein Singulett-Zwischenprodukt (78). Die Art der Brücke X ist in den meisten Fällen für den Verlauf der Photoreaktion nicht entscheidend. Elektronisch angeregte Norbornadiene können jedoch bei entsprechender Substitution auch andere Reaktionswege einschlagen: Für die Di- π -methan-Umlagerung (79) sind einige Beispiele bei Benzo[b]norbornadienen bekannt (80). Ebenso reagiert 74 nach diesem Reaktionstyp (72d).



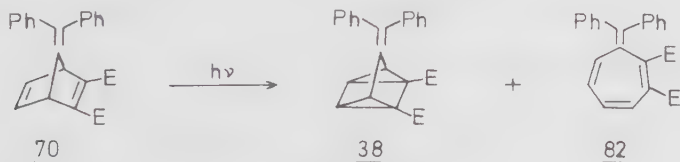
Aus 7-Oxanorbornadienen (z.B. 76) entstehen bei sensibilisierter Anregung neben Oxaquadricyclanen (77) o-Hydroxyfulvene (78), deren Bildung ebenfalls über eine Di- π -methan-Umlagerung erklärt wird (81,82). Ebenso werden aus Benzo[b]azanorbornadienen Aminofulvene gebildet (83).



Die Photolyse vinyloger Methylenornbornadiene (z.B. 79) führt zu Heptafulvenen und Dihydroazulen^{*)}, deren Bildung über die gemeinsame Diradikal-Zwischenstufe ii erklärt werden kann (84). Von i abgeleitete Produkte wurden nicht beobachtet.

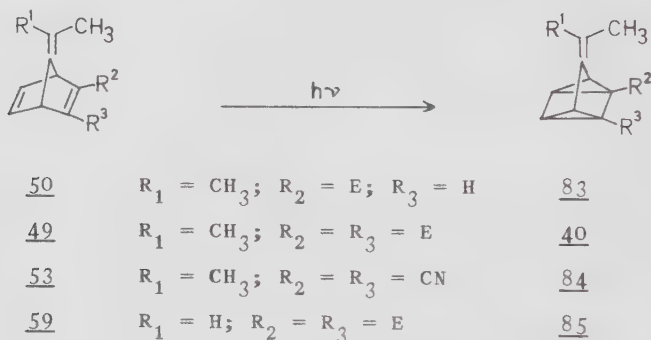


Demgegenüber liefern die Methylenornbornadiene bei der Belichtung im allgemeinen die entsprechenden Quadricyclane in hoher Ausbeute (52). Lediglich beim Diphenyl-Derivat 70 ergibt die Acetonsensibilisierte Bestrahlung (Pyrexfilter) neben dem Quadricyclan 38 bis zu 11 % Heptafulven 82 (84a).



*) Zur Synthese von Sesquifulvalenen durch Photolyse von Cyclopentadienyliden- bzw. Cyclopentenyliden-norbornadienen s. (85).

Die Quadricyclane 40 und 83 waren bereits bekannt. Bei der photochemischen $[2\pi + 2\pi]$ -Valenzisomerisierung mit Pyrex-gefiltertem Licht in ca. 10^{-2} -molaren Lösungen bilden sie sich fast quantitativ (52).



Die Isomerisierungen 53 → 84 und 59 → 85 gelingen analog in hoher Ausbeute.

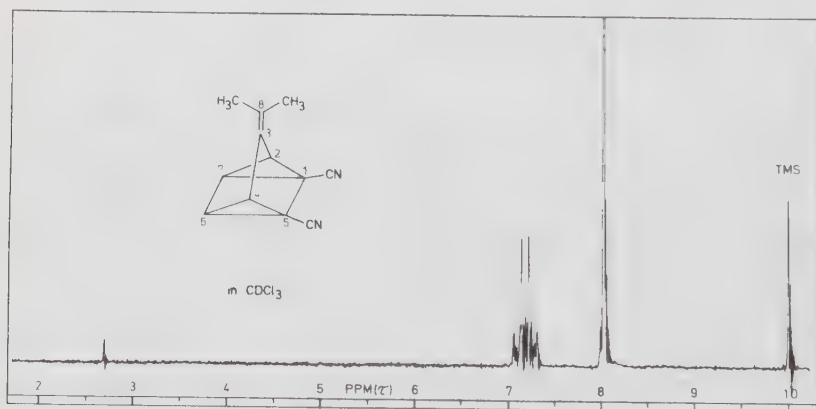


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 84 (60 MHz).

2-H, 4-H, 6-H, 7-H

CH₃

$\tau = 7.07-7.32$ (AA'BB')

= 8.04 (s)

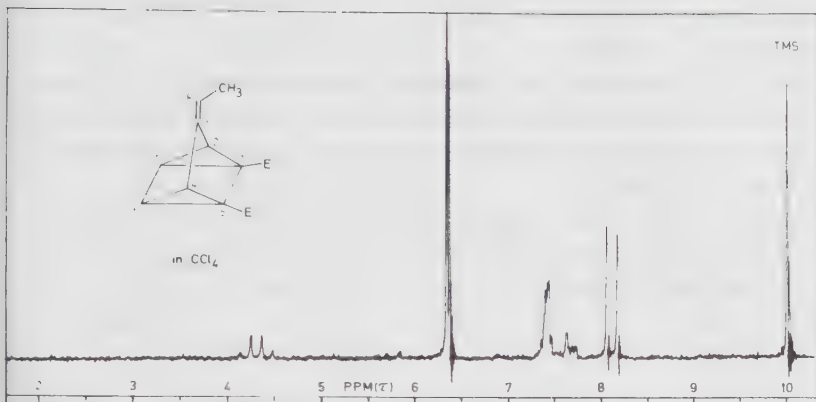
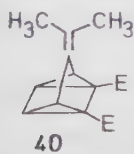


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von 85 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

8-H	$\tau = 4.31$ (q, $J = 7.0$ Hz)
OCH_3	$= 6.33$ (s) und 6.35 (s)
2-H, 6-H, 7-H	$= 7.30 - 7.50$ (m)
4-H	$= 7.58 - 7.75$ (m)
CH_3	$= 8.10$ (d, $J = 7.0$ Hz)

Die Protonenspektren von 84 und 85 entsprechen den Erwartungen. Anmerkungen sind lediglich zur Zuordnung der Signale von 2-H,



$\tau = 6.37$ (s, OCH_3)
$= 7.46$ (AA'BB', 4H)
$= 8.08$ (s, CH_3)

4-H, 6-H und 7-H bei 85 notwendig, die durch Vergleich mit 40 getroffen wurde. Infolge der Unsymmetrie von 85 zeigt das Spek-

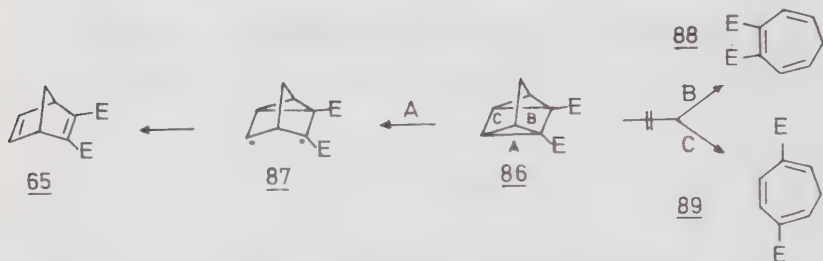
trum statt des AA'BB'-Systems von 40 um $\tau = 7.46$ für 2(4,6,7)-H bei $\tau = 7.30 - 7.50$ (2-H, 6-H, 7-H) bzw. $7.58 - 7.75$ (4-H) zwei Multipletts mit den relativen Intensitäten 3:1. Auch hier kommt wie bei 59 dem Brückenkopfproton 2-H unterhalb der Methylgruppe der im Vergleich zu 4-H tiefere τ -Wert zu.

Im Einklang mit den tetracyclischen Strukturen sind auch die ^{13}C -NMR- und die sonstigen spektroskopischen und analytischen Daten (s. exp. Teil).

3.1. Thermolyse der Quadricyclane

Im Hinblick auf die später zu diskutierenden Cycloadditionen an Quadricyclane, die häufig erst bei relativ hoher Temperatur ablaufen, ist eine Betrachtung des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen zweckmäßig.

Obwohl Quadricyclane sehr energiereiche Verbindungen sind - der Grundkörper hat eine Spannungsenergie von ca. 95 kcal/mol^{*)} -, sind sie kinetisch überraschend stabil. Der carbocyclische

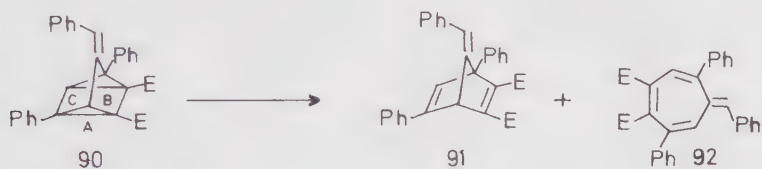


Diester 86 geht bei der thermischen Isomerisierung in einem Temperaturbereich von 120 - 200°C unter Umkehrung der Photo-reaktion 65 → 86 ausschließlich eine $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zum Norbornadiendiester 65 ein. (Spaltung der Bindung A; die Halbwertszeit dieser Reaktion beträgt bei 140°C 14 h (91)). Dieser wahrscheinlich über 87 führende Weg ist energetisch soweit bevorzugt, daß eine Spaltung der B- bzw. C-Bindungen zu den Cycloheptatrien-Derivaten 88, 89 nicht zu beobachten ist^{**)} .

*) In der Literatur werden ebenfalls Werte von 101.1 (86) und 78.7 kcal/mol (87) angegeben. Eine aufgrund dieser großen Diskrepanz durchgeführte neuere Untersuchung (88) bestätigte mit 96.0 ± 1 kcal/mol den bereits von TURNER et al. erhaltenen Wert von 95 kcal/mol (89) (97.8 kcal/mol unter Berücksichtigung des von -8.4 auf -12.4 kcal/mol revidierten ΔH_f° -Wertes für Norbornan). Die Zuverlässigkeit der Werte von TURNER wird durch eine Arbeit von WIBERG (90) zur Isomerisierungs-Enthalpie der Umwandlung von Quadricyclan in Norbornadien zusätzlich untermauert.

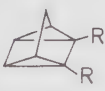
**) $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Valenzisomerisierungen können auch durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden. Vgl. dazu z.B. (92).

Auch durch Einführung einer C=C- (76h) oder C=O-Doppelbindung an C-3 oder von Phenylresten in den Positionen 2/4 (93) kann dieser Reaktionsweg nicht erzwungen werden. Erst die Aktivierung der B-Bindungen durch Estergruppen, Doppelbindung und Phenylgruppen in 90 führt außer zum Norbornadien-Derivat 91, auch zum Heptafulven 92 (72d).



Der Einfluß von Ester-, Trifluormethyl- und Cyan-Substituenten auf die kinetische Stabilität der Tetracyclen 86, 93, 94 und 95 geht aus den Aktivierungsenergien für die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu den jeweiligen Norbornadienen hervor (s. Tab. 3).

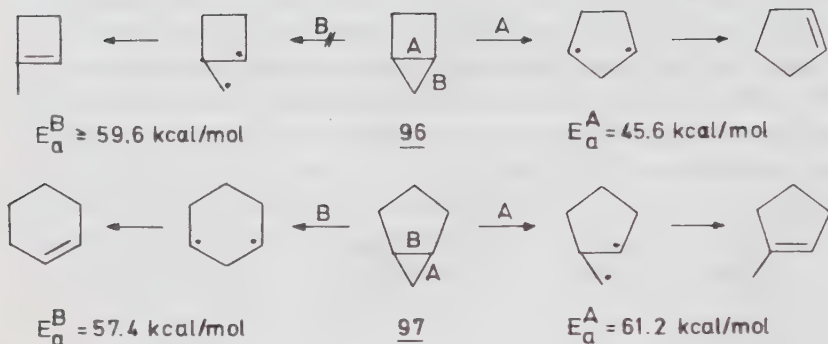
Tab. 3: Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung der Quadricyclane 86, 93, 94 und 95.

	Verb.	<u>93</u>	<u>86</u>	<u>94</u>	<u>95</u>
	R	H	CO ₂ CH ₃	CF ₃	CN
	E_a	38.3 ^{*)}	34.9	35-40	33.8
	Lit.	(88)	(88)	(38)	(72e)

Nach diesen Daten ist der Diester 86 im Gegensatz zu einer früheren Arbeit (72d) stabiler als die Dicyanverbindung 95. In Übereinstimmung damit stehen auch die gemessenen Halbwertszeiten der thermischen Isomerisierung der entsprechenden exo-Methylenquadricyclane (s. Kap. 3.2) und Quadricyclanone (s. Kap. 4.1).

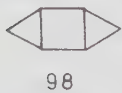
Die Bevorzugung der A-Spaltung bei den carbocyclischen Quadricyclanen kann qualitativ durch den Vergleich der Aktivierungsenergien zur thermischen Spaltung der in ihnen enthaltenen

^{*)} In der Gasphase wurde ein Wert von 33.5 kcal/mol bestimmt (94).



Grundstrukturen 96 (95) und 97 (96) erklärt werden^{*)}. In 97 ist die B-Spaltung um 3.8 kcal/mol begünstigt. Der Einfluß des zweiten Cyclopropanringes in 86 sollte jedoch diese Energiedifferenz kompensieren, so daß für 86 eine Selektivität gemäß der oberen Gleichung zu erwarten ist.

Aus der cis/trans-Isomerisierung von 2-Methyl-bicyclo[2.1.0]pentan wurde die Aktivierungsenergie zur Spaltung der inneren Bindung mit 38.9 kcal/mol berechnet (98). Für das Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan 98 (99) gibt es wie für die bisher in der Literatur beschriebenen



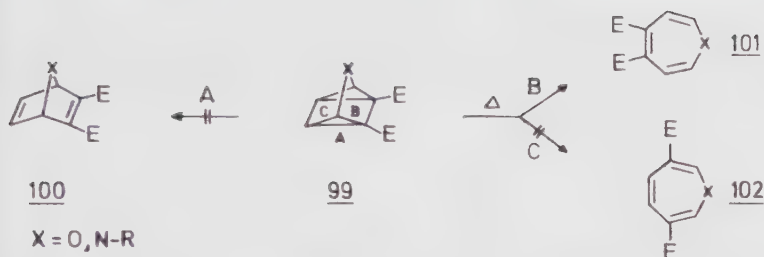
Derivate (100) keine entsprechenden Daten.

Eine weitere Erklärung auf der Basis eines synchronen Prozesses (11) für die bevorzugte A-Spaltung folgt aus dem Vergleich der Orbitalschemata des Quadricyclans und des Cycloheptatriens (101), wonach die thermische Umwandlung von Quadricyclan in Cycloheptatrien symmetrieverboten ist.

Im Gegensatz zu 86 gehen die Oxa- und Azaquadricyclandiester 99 im allgemeinen keine A-Spaltung zu 100 ein, sondern lagern sich über dipolare Zwischenstufen zu den Oxepin- bzw. Azepindiestern

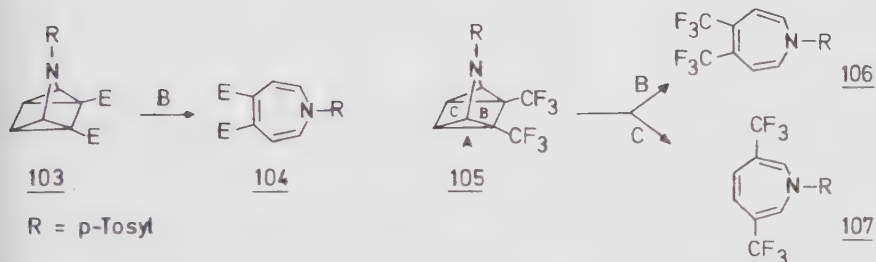
^{*)} Die Energiewerte stellen die Summe von Spaltungs- und H-Wanderungsenergie dar.

Eine Zusammenstellung der Aktivierungsenthalpien für derartige thermische Ringöffnungsreaktionen findet sich in (97). Radikalstabilisierende Gruppen an den Brückenköpfen führen zu einer beträchtlichen Absenkung der Aktivierungsenergien für diese Reaktionen (97).



101 um (37-40), die auf diese Weise präparativ leicht zugänglich sind. Die A- bzw. C-Spaltung kann nur bei spezifisch substituierten Derivaten beobachtet werden (37b).

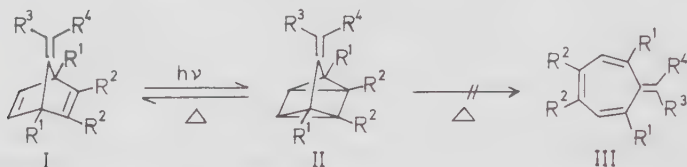
Der dirigierende Einfluß der Substituenten an C-1 und C-5 auf die konkurrierende Spaltung der B/C-Bindungen sei am Beispiel der Thermolyse von **103** und **105** gezeigt. Während bei **103** selek-



tiv die B-Spaltung zu **104** beobachtet wird, ist beim Bis-trifluor-methyl-Derivat **105** das Verhältnis von B- zu C-Spaltung etwa 1:1 (37b). Dieser Befund kann sowohl durch den unterschiedlichen Einfluß der CO_2CH_3 - und CF_3 -Reste auf die Stabilität der angenommenen diradikalischen bzw. dipolaren Zwischenstufen gedeutet werden als auch durch die Stärkung einer Cyclopropanbindung (hier C) durch gegenüberliegende π -Acceptorreste (CO_2CH_3 , nicht CF_3 !) (102-104).

3.2. Thermolyse der Methylenquadricyclane

Das thermische Verhalten der hier vor allem interessierenden Methylenquadricyclane ist weitaus komplexer. Allgemein gültige Aussagen sind wegen der empfindlichen Beeinflussung der Reaktion durch die Substituenten nicht möglich.

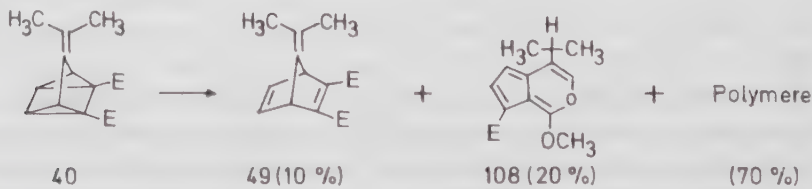


- a) R₁ = H; R₂ = E; R₃ = C₆H₅; R₄ = C₆H₅ : Ia = 70 IIa = 38
 b) R₁ = H; R₂ = E; R₃ = CH₃; R₄ = CH₃ : Ib = 49 IIb = 40

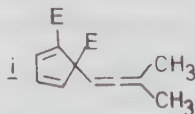
Nach Untersuchungen von RIVIER (76h) sind die Methylenquadricyclane 38 und 40 thermisch stabiler als die entsprechend substituierten Quadricyclane. Bei 143°C (in 10 %iger Nitrobenzollösung) wurde für 40 eine Halbwertszeit von 480 min bestimmt (76h), für 86 eine von 160 min (91).



Im Temperaturbereich von 130 - 180°C bilden sich aus 38 und 40 die entsprechenden Triene 70 und 49 in je nur ca. 10 %iger Ausbeute (76h)*). Zusätzlich wies JOYEUX im Falle von 40 noch ca. 20 % 108***) nach (91), das unter Beteiligung einer Ester-carbonylgruppe entsteht. Das Norbornadien 49 ist unter den Thermolysebedingungen stabil.

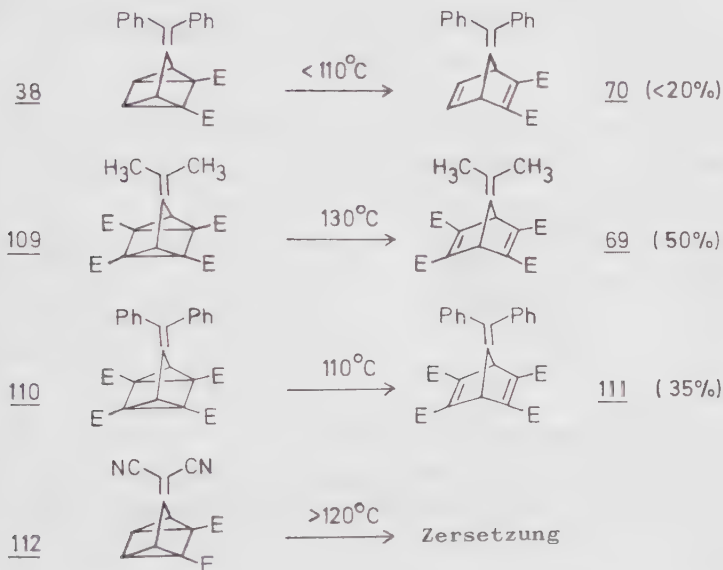


*) Die Rh(I) katalysierte Valenzisomerisierung 40 → 49 gelingt quantitativ (105). Dagegen bildet sich bei der Umsetzung von 40 mit AgBF₄ neben 49 das Allen i (82,106).



**) Die Thermolyse des Epoxides von 40 liefert nach HOFFMANN und SCHWEIG (107) bei 160 - 190°C in hoher Ausbeute (70 - 85 %) das entsprechende Norbornadien.

Während auch bei der Thermolyse der Methylenquadricyclane 38, 109 und 110 (45) die entsprechenden Triene in relativ geringen Ausbeuten entstehen (neben vermutlich höhermolekularen Verbindungen), konnte bei 112 kein definiertes Produkt nachgewiesen werden.

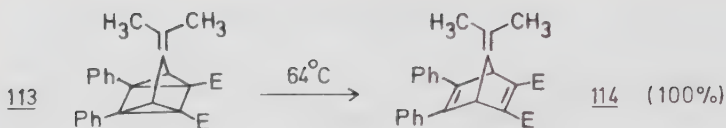


Im Gegensatz dazu läßt sich 84 in Umkehrung der Bildungsreaktion bei 133°C mit einer Halbwertszeit von ca. 60 min praktisch quantitativ zu 53 zurückisomerisieren.



Der aktivierende Einfluß der Phenylgruppen hat im Tetracyclus 113 eine im Vergleich zu den übrigen Beispielen weit herabge-

*) Das entsprechende Heptafulven ohne die Estersubstituenten ist stabil (108).

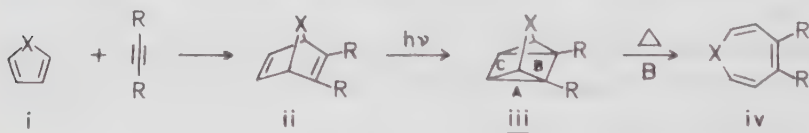


setzte Thermolysetemperatur für die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zur Folge. Die Reaktion zu 114 verläuft bei 64°C mit einer Halbwertszeit von 45 min praktisch quantitativ (85c).

Einen völlig anderen - bislang nicht beobachteten - Verlauf nimmt hingegen die Pyrolyse von 115 (109).



Über die Reaktionsfolge $\text{i} \rightarrow \text{iv}$ sind, wie bereits erwähnt, aus Furanen bzw. Pyrrolen ($\text{X} = \text{O}$ bzw. NR') spezifisch substituierte Oxepine bzw. Azepine (37,38) zugänglich. Ein entsprechender Reaktionsverlauf wird bei carbocyclischen Verbindungen nicht

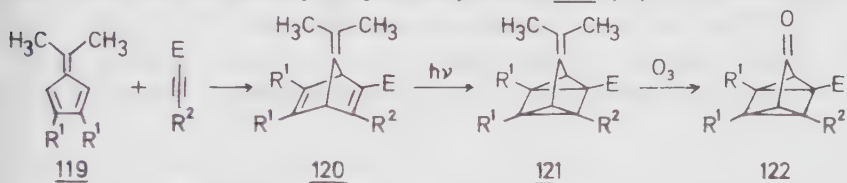


beobachtet. Auch durch die zusätzliche allylische Aktivierung der B- und C-Bindungen in iii durch eine exo-Methylengruppe ($\text{X} = \text{C}=\text{CRR}'$) läßt sich kein generell zugänglicher Weg zu Heptafulvenen realisieren. Nur in einem speziellen Fall konnte bisher durch geeignete Substitution bei 90 die Öffnung zum Heptafulven 92 erreicht werden (72d) (s.S. 23).

4. TETRACYCLO [3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]HEPTAN-3-ON-DERIVATE (Quadricyclanone)

Das unsubstituierte Quadricyclanon 118 wurde erstmals von STORY und FAHRENHOLTZ (110) hergestellt. Die Chemie dieses sehr energiereichen Ketons konnte wegen der präparativ zunächst wenig ergebigen Synthesen (111) erst eingehender untersucht werden, nachdem eine beachtliche Optimierung der zu 118 führenden Reaktionsfolge gelungen war (112).

In der Reaktionsfolge 119 $\rightarrow$ 122 fanden PRINZBACH und RIVIER eine in guten bis sehr guten Ausbeuten zu einigen Ester-substituierten Quadricyclanonen führende Synthese (75,113). Dabei lassen sich die exo-Methylenquadricyclane 121a,b,c selektiv zu den

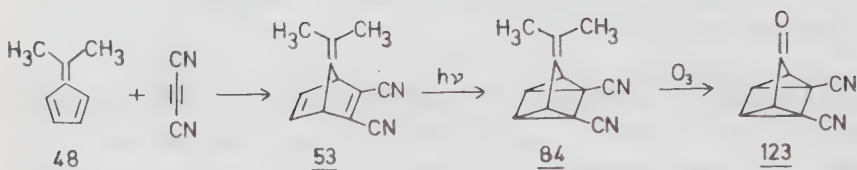


a) $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{E}$ b) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ c) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{E}$

Quadricyclanon-Derivaten spalten^{*)}. Die Reaktion mit Ozon erfolgt spezifisch an der exo-Methylenbindung, wobei das hochgespannte, elektrophil leicht angreifbare Quadricyclan-Gerüst (112,114) nicht nennenswert in Mitleidenschaft gezogen wird. Auch die reduktive Aufarbeitung der Ozonide führt bei diesen Derivaten zu keinen wesentlichen Substanzverlusten.

Analog gelang die Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit für Cycloadditions-Versuche interessanten Dicyanquadricyclanons 123 (vgl. Kap. 6) - allerdings in geringerer Ausbeute (61 %). Kritisch ist dabei vor allem der Ozonolyseschritt 84 $\rightarrow$ 123. Anders als bei den entsprechenden Ester-substituierten Derivaten, bei denen überschüssiges Ozon nicht stört und deshalb das

^{*)} Auch Arylidenquadricyclane (52) können mit gutem Erfolg in die Quadricyclanone umgewandelt werden. Jedoch sind Isopropylidenverbindungen leichter zugänglich.



Reaktionsende leicht an der auftretenden Blaufärbung erkannt werden kann, muß bei der Oxidation 84 $\rightarrow$ 123 ein Ozon-Überschuß sorgfältig vermieden werden. Wird die Reaktion nicht nach dem Einleiten der äquimolaren Ozon-Menge abgebrochen, so führen Nebenreaktionen (definierte Produkte konnten nicht beobachtet werden) zu einer drastischen Ausbeute-Ver minderung.

Zur Reindarstellung von 123 erwies sich die kombinierte Anwendung von Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation als zweckmäßig. Man erhält so 123 in 61 %iger Ausbeute als farblose Kristalle.

Die spektroskopischen Daten belegen die tetracyclische Struktur. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich das typische AA'BB'-Spektrum bei $\tau = 6.74$ und 7.76 , wobei die höhere Signalhälfte den zur Carbo-

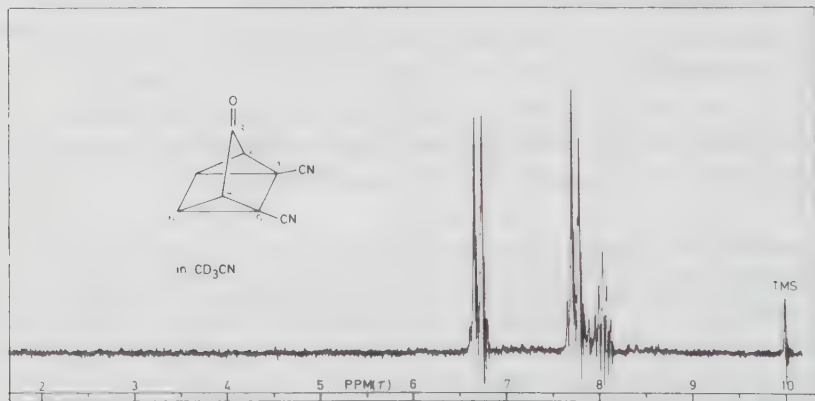
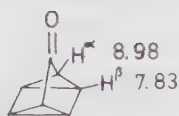
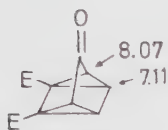


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von 123 (60 MHz).

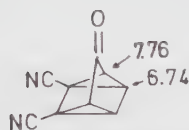
nylgruppe α -ständigen Protonen an C-2 und C-4 zuzuweisen ist - in Analogie zu 43 und 118.



118 (CCl_4)



43 (CCl_4)



123 (CD_3CN)

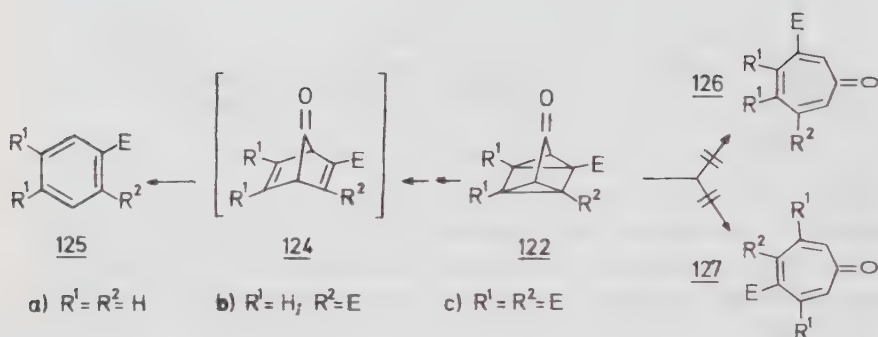
In 123 werden die Gerüstprotonen durch die Cyangruppen im Vergleich zu 118 jeweils um ähnliche Beträge paramagnetisch verschoben ($\alpha = -1.22$; $\beta = -1.11$ ppm). Ein ähnlicher - allerdings um ca. 0.3 ppm kleinerer - Effekt wird auch bei 43 beobachtet.

Der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang im Elektronenspektrum von 123 liegt mit $\lambda_{\text{max}} = 303$ nm (CH_3CN) wenig längerwellig als im Falle des Grundketons 118 (297 nm) (110, 115). Diese bathochrome Verschiebung im Vergleich zu 118 beobachtet man bei allen Quadricyclanonen, bei denen der Donatorcharakter der Cyclopropanringe durch elektronenziehende Gruppen geschwächt ist (116). Ein quantitativer Zusammenhang ist jedoch nicht erkennbar.

4.1. Reaktionen der Quadricyclanone

Die Cycloadditionen an Quadricyclanone werden in Kapitel 6 dargestellt. Wesentlich für die präparativen Aspekte ist die Kenntnis des Thermolyseverhaltens der hochgespannten Ketone. Während die Methylenquadricyclane ein völlig unübersichtliches Verhalten zeigen (s. Kap. 3.2), wandeln sich die Ketone mit Ausnahme von 118 unter CO-Eliminierung fast quantitativ in die entsprechenden Benzol-Derivate 125 um, wobei die Norbornadienone 124^{*)} als plausible Zwischenstufen dieses Zerfalls anzunehmen sind.

^{*)} Das extrem unbeständige Norbornadienon kann zwar bei -190°C aus einem Eisencarbonylkomplex freigesetzt und nachgewiesen werden, zerfällt jedoch beim Erwärmen auf Raumtemperatur in Benzol und CO (117).

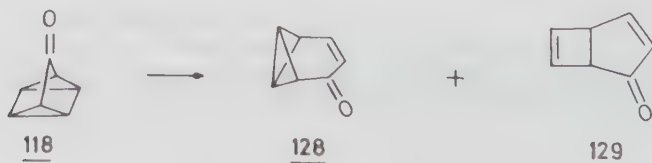


Substituierte Tropone der Art 126 oder 127 treten bei der Pyrolyse nicht auf (75). Dementsprechend erhält man aus 123 bzw. 43 erwartungsgemäß praktisch quantitativ CO und Phthalodinitril bzw. Phthalsäuredimethylester. In Übereinstimmung mit den Thermolyseergebnissen der exo-Methylenverbindungen 84 und 40 (s. Kap. 3.2) zerfällt dabei das Dicyanquadricyclanon 123 leichter als der Diester 43. (Vgl. auch die Aktivierungsenergien für die thermische Isomerisierung der Carbocyclen (s.S. 23)). Während für 43



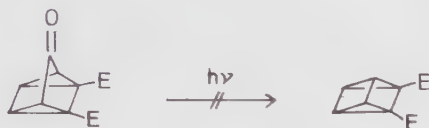
eine Halbwertszeit von 400 min bei 133°C gemessen wurde (76h), ist 123 bei dieser Temperatur bereits nach 85 min quantitativ umgesetzt.

Ein interessantes und von den bisherigen Erfahrungen abweichendes thermisches Verhalten wurde von BABSCH beim Grundketon 118 beob-



achtet, das neben wenig Benzol in präparativ durchaus brauchbaren Ausbeuten 128 und 129 ergibt (118).

Frühe Versuche in unserem Arbeitskreis, durch Photodecarbonylierung zu substituierten Prismanen zu gelangen, sollen an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden. Statt des erhofften Primans bildete sich nur polymeres Material (53,75) - was heute nicht sehr überraschen kann.

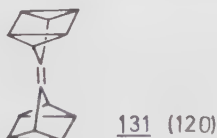


Über die Quadricyclanone werden einige Methylenquadricyclane und - nach thermischer oder katalytischer Öffnung - Methylen-norbornadiene zugänglich, die sich auf die bisher beschriebene Weise nicht darstellen lassen (s. Kap. 2 und 3).

So sind Methylennorbornadiene und -quadricyclane mit stark elektronegativen Substituenten an der Methylen-doppelbindung wegen der extremen Polymerisationsneigung der solchermaßen in der Position 6 substituierten Fulvene (47,48) auf dem obigen Weg nicht erhältlich. Dagegen lassen sich z.B. die Cyanmethylenquadricyclane 112 und 115 durch Kondensation der entsprechenden Ketone mit Malodinitril nach konventionellen Methoden gewinnen.



Erwähnenswert sind ferner die von 118 ausgehenden Synthesen des Methylenquadricyclans 130 sowie des Biquadricyclanylidens 131.

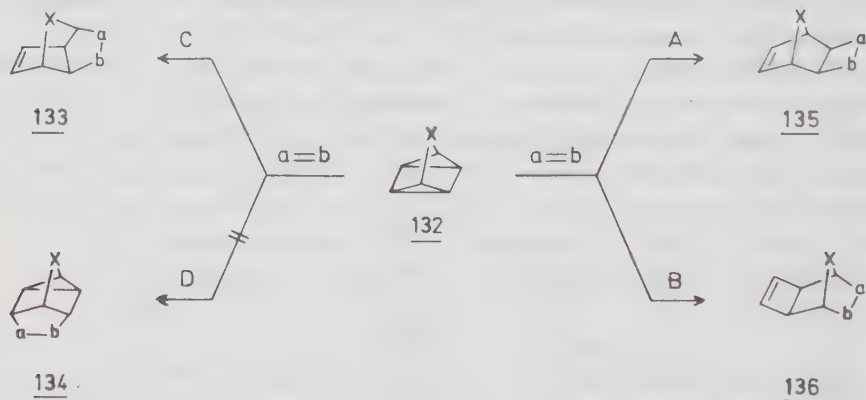


5. CYCLOADDITIONSREAKTIONEN AN EXO-METHYLENQUADRICYCLANE (Darstellung von 1:1-Addukten)

5.1. Allgemeines

Vor allem die hohe Spannungsenergie des Quadricyclansystems ermöglicht die Durchführung von Cycloadditionsreaktionen^{*)}. Dabei sind grundsätzlich verschiedene Reaktionsmöglichkeiten gegeben. Im Sinne des in der Einleitung vorgestellten "Homo"-Formalismus kann der Tetracyclus 132 als Derivat des Bishomo-Cyclobutadiens, -cyclopentadiens oder -butadiens aufgefaßt werden. Dieser Bishomo-dien-Formalismus läßt sich sinnvoll zur Erklärung der Produkte anwenden, die bei der Umsetzung von 132 mit Dienophilen gemäß den Wegen A und B zu beobachten sind.

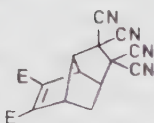
Schema 1



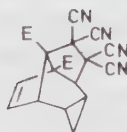
Der mit Sicherheit mehrstufig verlaufende Weg C ist bisher nur bei der Verwendung von TCÄ als Dienophil durch die Beispiele 137 (72d) und 138 (123) belegt. Der Additionstyp 132 → 134 (Weg D) wurde bisher nicht beobachtet^{**)}. Nach TABUSHI (42) ist

*) Ebenso beobachtet man eine hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber elektrophilen und nucleophilen Partnern (121) sowie Übergangsmetallkomplexen (122).

**) Für entsprechende Reaktionen mit Metallkomplexen vgl. z.B. (124).

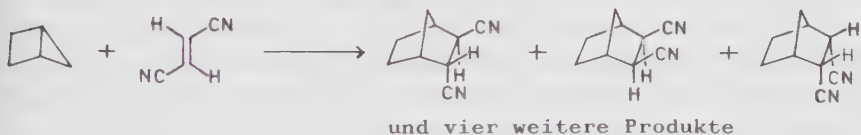


137



138

diese Reaktion bei carbocyclischen Quadricyclanen ($X = CH_2$) symmetrieverboten. Addukte der Art 134 entstehen indes bevorzugt bei der $[2+2+2]$ -Addition an Norbornadiene (vgl. Kap. 2). Analoge von der endo-Seite erfolgende Additionen unter Spaltung der Dreiring/Vierring-Bindung sind beim Bicyclo[2.1.0]pentan bekannt (125), das als Strukturelement im Quadricyclan enthalten

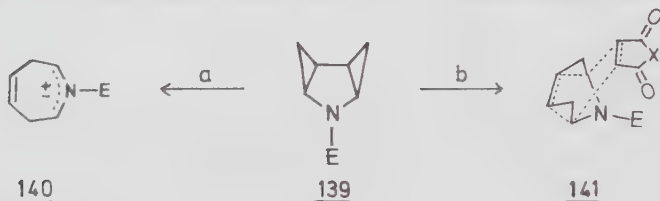


ist. Diese Reaktionen verlaufen nicht stereospezifisch. In Übereinstimmung damit ist ein Synchronmechanismus symmetrieverboten (11).

Die Art der Brücke X entscheidet darüber, ob bei den Additionen an das Quadricyclansystem Weg A oder B eingeschlagen wird. Es erfolgt dabei stereospezifisch exo-Angriff des Dienophils (31). Bei carbocyclischen Quadricyclanen beobachtet man ausschließlich Additionen im Sinne A an die Brückenkopf-Kohlenstoffatome der Bishomo-cyclobutadien-Untereinheit. Beispiele für eine endo-Addition wurden unseres Wissens bisher nicht bekannt. Weg B wird bei den Oxa- und Azaquadricyclanen ($X = O$; NR) eingeschlagen, die formal als Bishomo-furane bzw. Pyrrole reagieren. Bei den Cycloadditionen werden dieselben Bindungen angegriffen, die auch bei der thermischen Beanspruchung gespalten werden (s. Kap. 3).

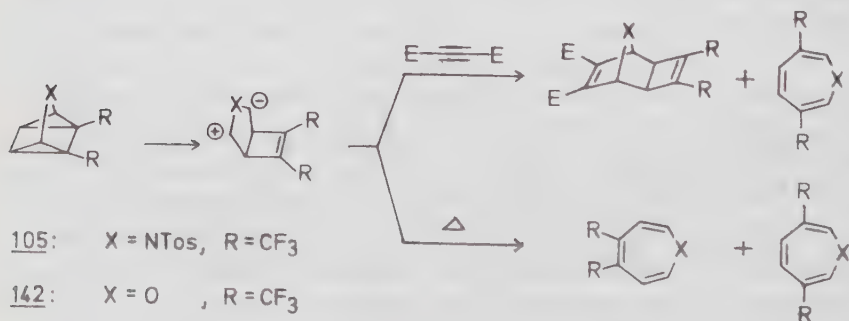
In letzter Zeit waren intensive Untersuchungen der Frage gewidmet, ob es sich bei diesen Additionen um Synchronreaktionen handelt oder ob diradikalische oder dipolare Thermolyse-Zwischen-

stufen der Quadricyclane abgefangen werden. TANNY und FOWLER (41) wiesen bei Cycloadditionsversuchen an das Bishomo-pyrrolsystem 139 als erste eine solche dipolare Zwischenstufe kinetisch nach. Nach Weg a erfolgt zunächst eine Öffnung zum Dipol 140, der dann abgefangen wird. Die kinetischen Daten zeigen,



daß die Reaktion unabhängig von der Konzentration des Dipolarophils streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft. Für die thermische Umlagerung und die Cycloaddition sind die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Fehlergrenze gleich. Somit ist mit einiger Wahrscheinlichkeit eine synchrone Cycloaddition mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand (Weg b) ausgeschlossen.

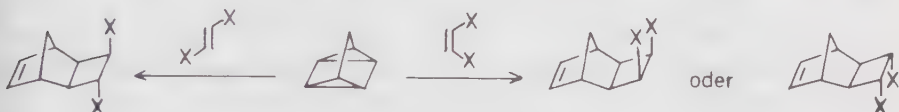
Gleichartige kinetische Untersuchungen der Thermolyse und der Additionsreaktionen von 105 und 142 in unserem Arbeitskreis durch MARKERT (38) führten zu dem Ergebnis, daß man auch bei



den Additionen an Oxa- und Azaquadricyclane dipolare Zwischenstufen annehmen muß, die vom Dipolarophil abgefangen werden. Die

Auffassung der Heteroquadricyclane als Bishomo-dien-Komponente in der $[4+2]$ -Cycloaddition ist also rein formal. Mechanistisch fungieren die Dreiringe hier nicht als Zwei-Elektronen-Komponenten der Diels-Alder-Reaktion.

Lediglich die carbocyclischen Quadricyclane scheinen nach den bisherigen Ergebnissen im Sinne einer synchronen Bishomodien-Cycloaddition zu reagieren. Darauf deuten u.a. die von TABUSHI



(42) beobachtete Regio- und Stereo-Spezifität der Umsetzungen von Quadricyclan mit einer Reihe von cis- und trans-disubstituierten olefinischen Dienophilen. Das Isopropylidenquadricyclan 40 setzt sich hingegen nach Untersuchungen von KINSKY (126) in unserem Arbeitskreis nicht mit der gleichen Stereospezifität um (s. Kap. 5.6).

HASELBACH und MARTIN erklären das unterschiedliche Verhalten der Carbo- und Heterocyclen auf der Basis von Energieabschätzungen für die Öffnungsmöglichkeiten A und B in Abhängigkeit von der Brücke X (43). Sie geben folgende Werte an (in kcal/mol):



X = CH ₂	<u>93</u>	58.9 (41.7) ^{*)}	<u>147</u>
= C=CH ₂	<u>60</u>	44.3 (27.1) ^{*)}	<u>148</u>
= NTos	<u>143</u>	23.9 (6.7) ^{*)}	<u>149</u>
= O	<u>144</u>	29.9 (12.7) ^{*)}	<u>150</u>
	<u>130</u>		
	<u>145</u>		
	<u>146</u>		

ca.
36 - 41

^{*)} Korrigierte Werte; vgl. Erklärung im Text.

Ihre Interpretation dieser Werte läßt sich kurz so zusammenfassen: Für $X = \text{NR}$ und 0 erscheinen beide Wege möglich. Dagegen sind die Umsetzungen $93 \rightarrow 147$ und $130 \rightarrow 148$ ausgeschlossen.

Die Aussagekraft dieser Energieabschätzung darf jedoch nicht überbewertet werden, da einige zugrunde gelegte Werte mit großen Unsicherheiten behaftet sind. So beruht die Berechnung von $\Delta H (B)$ auf der Angabe von HALL (87) für $\Delta H_f (93) = 60.5 \text{ kcal/mol}$. Dieser Wert konnte in einer neueren Arbeit nicht bestätigt werden. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von TURNER (89) ($\Delta H_f (93) = 79.6 \text{ kcal/mol}$) wurde für $\Delta H_f (93)$ ein Wert von $77.7 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$ bestimmt (88). Unter Berücksichtigung dieser Korrektur ergeben sich die um 17.2 kcal/mol (!) tieferen, in Klammern angegebenen Werte für $\Delta H (B)$. Der Prozeß B bekommt damit ein wesentlich größeres Gewicht. Lediglich für die Reaktion $93 \rightarrow 147$ bleibt er unwahrscheinlich.

Es soll aber nochmals betont werden, daß der Wert solcher Energiebetrachtungen nur gering ist, da nach wie vor gesicherte experimentelle thermochemische Daten dieser Systeme fehlen (90).

Additionen elektronenarmer Olefine und Acetylene an Quadricyclane und Heteroquadricyclane auf den in Schema 1 (s.S. 34) als A und B bezeichneten Wegen sind in der Literatur durch zahlreiche Beispiele belegt (z.B. 31,33,127). Für die im allgemeinen thermisch recht stabilen exo-Produkte sind außer der in einigen Fällen bekannten Photo-Cope-Umlagerung bei der Lichtanregung (s. Kap. 7.1) keine weiteren interessanten Reaktionen beschrieben. Spannender versprochen die Umsetzungen von Quadricyclanen mit einem sp^2 -Zentrum in 3-Stellung zu werden, z.B. die Methylenquadricyclane und die Quadricyclanone.

Erste Untersuchungen von RIVIER zeigten überraschend, daß die Substituenten an der Methylen-Doppelbindung einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktion haben (44,45). Lediglich an 38 und 39 gelang die Addition von ADM bzw. PM zu den erwarteten 1:1-Addukten - wenn auch z.T. in sehr bescheidener Ausbeute. Während bei 112 und 151 keine definierten Reaktionsprodukte er-



<u>38</u> : X = C=C(C ₆ H ₅) ₂	R ₁ = R ₂ = E	<u>41</u> (85 %)
<u>38</u> : X = C=C(C ₆ H ₅) ₂	R ₁ = E; R ₂ = H	<u>152</u> (35 %)
<u>39</u> : X = C=NNHC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	R ₁ = R ₂ = E	<u>42</u> (7.5 %)
<u>40</u> : X = C=C(CH ₃) ₂	R ₁ = R ₂ = E	<u>153</u>
<u>112</u> : X = C=C(CN) ₂	R ₁ = R ₂ = E	
<u>151</u> : X = C=CHC ₆ H ₅	R ₁ = R ₂ = E	

halten werden konnten, lieferte die Umsetzung von 40 mit ADM statt des erwarteten 1:1-Adduktes 153 nur ein kristallines 1:2-Addukt, dessen Struktur trotz intensiver Bemühungen unklar blieb (32) (vgl. Kap. 8). Da auch weitere Versuche in unserem Arbeitskreis zur Darstellung von 153 keinen Erfolg hatten, mußten dessen Existenz in Frage gestellt und andere Reaktionswege in Betracht gezogen werden.

Die Aufklärung der Struktur dieses 1:2-Adduktes und eventueller Zwischenprodukte wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit in Angriff genommen.

Zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens der Diphenyl- und der Dimethylverbindungen 38 und 40 bei sonst gleicher Substitution wurden weitere Umsetzungen versucht. Dabei zeigte es sich, daß 38 auch bei scharfen Reaktionsbedingungen mit ADM und auch mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen lediglich 1:1-Addukte bildet. Ein 1:2-Addukt wie bei 40 war nicht nachweisbar.

Während alle Versuche fehlgeschlagen waren, acetylenische Dienophile zu 1:1-Addukten an 40 zu addieren, gelangen die entsprechenden Reaktionen mit olefinischen Dienophilen in einigen Fällen. Mit TCÄ bildet sich z.B. in hoher Ausbeute 154, das unabhängig auch von THYES (128) und KAUPP (33) beschrieben wurde.



Bei orientierenden Umsetzungsversuchen von 40 mit MSA und Dibrom-MSA ergab die ^1H -NMR-Kontrolle eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Bildung der entsprechenden 1:1-Addukte - allerdings nur in geringer Ausbeute im Gemisch mit anderen nicht identifizierten Verbindungen. Auf eine Aufarbeitung dieser komplexen Produktgemische wurde verzichtet.

Die bei der Reaktion von 40 mit Malein- und Fumarsäureestern von KINSKY (126) erhaltenen 1:1-Addukte waren bis ca. 200°C stabil.

Nachdem somit bewiesen war, daß die Isopropylidenverbindung 40 wie viele andere carbocyclische Quadricyclane auch mit olefinischen Dienophilen in der erwarteten Weise reagiert und stabile 1:1-Addukte bildet, lag es nahe, das abweichende Ergebnis der Umsetzungsversuche von 40 mit ADM zu 153 in der im Vergleich zu 41 erhöhten thermischen Labilität von 153 zu vermuten.



Es wurde deshalb versucht, unter möglichst milden Bedingungen mit acetylenischen Dienophilen zu den gewünschten 1:1-Cycloadditionsprodukten an 40 zu kommen. Dabei boten sich vor allem Dicyanacetylen und HFB an. Neben ihrer besonders hohen Reaktivität haben sie in diesem Fall zusätzlich den Vorteil, daß die erwarteten 1:1-Addukte thermisch stabiler sein sollten als 153. Für die höhere Stabilität insbesondere Trifluormethyl-substituierter Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Carbo-methoxy-Derivaten gibt es zahlreiche Beispiele (38, 129). Zusätzliche Möglichkeiten boten sich durch den Einsatz verschieden substituierter Methylenquadricyclane.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im folgenden ausschließlich die durch Cycloaddition acetylenischer Partner an Methylenquadricyclane gebildeten 1:1-Addukte beschrieben. 1:2-Addukte, die in einigen Fällen gleichfalls entstehen, werden in Kapitel 8 im Zusammenhang mit analogen Verbindungen diskutiert.

5.2. Cycloadditionen an den Isopropylidenquadricyclan- dimethylester 40

5.2.1. Addition von Dicyanacetylen

Die wesentlich höhere Reaktivität von Dicyanacetylen im Vergleich zu ADM zeigt sich in der fast quantitativen Reaktion zu 155 unter



recht milden Bedingungen (70°C; 20 h). Verluste treten bei der Aufarbeitung praktisch nur bei der Abtrennung schwarzer, harz-

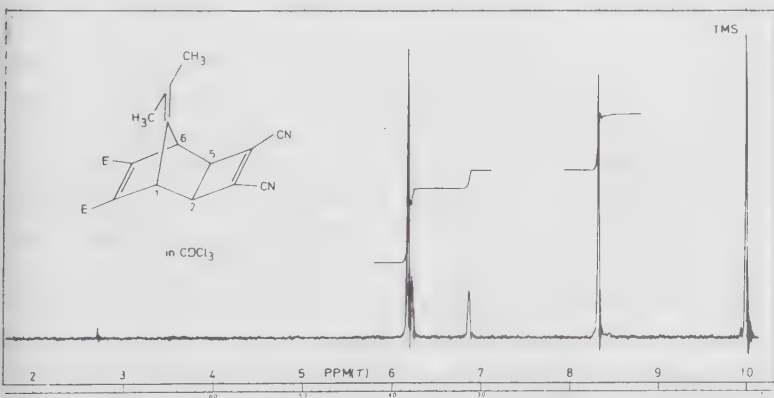


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 155 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

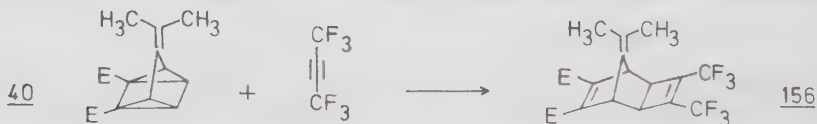
OCH_3	$\tau = 6.17$	2-H/5-H	$\tau = 6.85$
1-H/6-H	$= 6.21$	CH_3	$= 8.32$

artiger Bestandteile auf. Die farblosen Kristalle 155 sind relativ stabil. Erst ab 135°C beobachtet man eine Gelbfärbung. Im Temperaturbereich $150 - 156^{\circ}\text{C}$ erfolgt Zersetzung unter Violett-färbung (vgl. Kap. 7.2).

Die Argumente für die Struktur 155 (und die analogen Verbindungen 153 und 156) werden zusammenfassend in Kapitel 5.2.5 behandelt.

5.2.2. Addition von Hexafluor-2-butin (HFB)

Die Umsetzung mit HFB erfordert schärfere Bedingungen. Sie wird im Bombenrohr unter Zusatz von etwas Methylenchlorid als Lösungsmittel



vermittler bei 130°C Badtemperatur durchgeführt. Bricht man die Reaktion nach ca. 50 %igem Umsatz von 40 ab, so erhält man nur

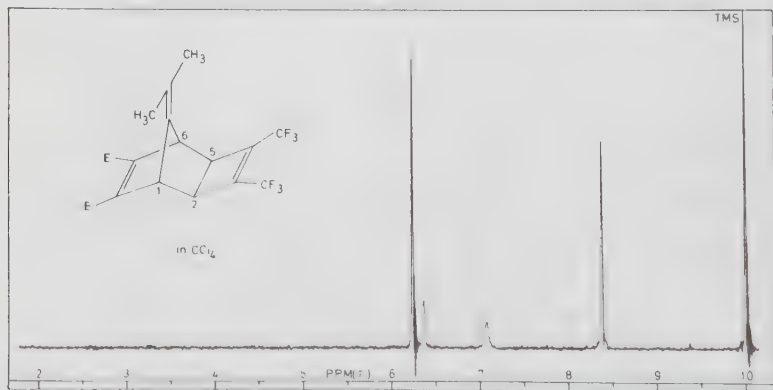


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 156 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

OCH_3	$\tau = 6.24$	2-H/5-H	$\tau = 7.10$
1-H/6-H	$= 6.40$	CH_3	$= 8.38$

wenig Nebenprodukte. Durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Kieselgel läßt sich das Reaktionsgemisch trennen. Bezogen auf umgesetztes 40 erhält man 156 in hoher Ausbeute (85 %) als farblose Kristalle (Schmp. 70 - 71°C) von beträchtlicher Stabilität (vgl. Kap. 7.2).

Die Struktur wird durch die spektroskopischen Daten belegt (vgl. Kap. 5.2.5).

5.2.3. Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

Aufgrund der voranstehenden Ergebnisse wurde die Umsetzung von 40 mit ADM sorgfältig überprüft. Dabei zeigte es sich, daß hier das Reaktionsergebnis in besonders kritischer Weise von den Bedingungen abhängt. Nur bei zu hoher Temperatur werden, wie bereits erwähnt, zwei Moleküle ADM addiert. Eine systematische



NMR-Kontrolle bewies, daß 40 in einem vierzehnfachen ADM-Überschuß bei Raumtemperatur langsam zum 1:1-Addukt 153 umgesetzt wird. 153 kann man allerdings erst nach ca. 30 Tagen gerade ¹H-NMR-spektroskopisch erkennen. Nach 120 Tagen sind ca. 50 % und nach 195 Tagen ca. 70 % umgesetzt. Die Reaktion verläuft sehr sauber ohne die Bildung ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbarer Nebenprodukte.

Diese für präparative Zwecke unerträglich langen Reaktionszeiten lassen sich durch Temperaturerhöhung nur auf Kosten der Selektivität verkürzen. Präparativ wird 153 am besten bei 70°C hergestellt, obwohl hierbei die Bildung von Nebenprodukten nicht zu vermeiden ist. Dennoch erhält man 153 in brauchbarer Ausbeute (ca. 50 %), wenn die Reaktion abgebrochen wird, bevor alles Quadricyclan umgesetzt ist (nach ca. 11 Tagen). Außer dem gewünschten 1:1-Addukt 153 (ca. 50 %) sind im Reaktionsgemisch

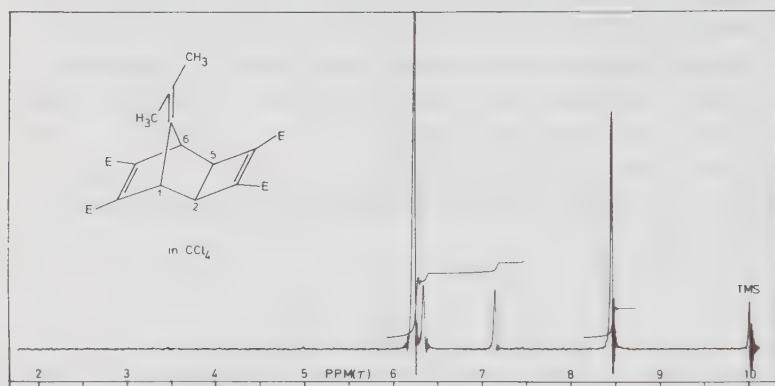


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von **153** (60 MHz); $\text{E} = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

OCH_3	$\tau = 6.22$	2-H/5-H	$\tau = 7.14$
1-H/6-H	$= 6.33$	CH_3	$= 8.45$

neben nicht umgesetztem **40** (ca. 3 %) das bereits erwähnte von RIVIER bei höherer Temperatur ausschließlich erhaltene 1:2-Addukt (ca. 10 %) (vgl. Kap.8), wahrscheinlich zwei weitere 1:2-Addukte (ca. 10 bzw. 7 %) sowie Polymere und sonstige nicht identifizierte Nebenprodukte (ca. 20 %) enthalten. Da Art und Verhältnis der gebildeten Produkte sehr empfindlich von den Reaktionsbedingungen abhängen und außer durch die Reaktionstemperatur und die Umsetzungsdauer auch stark durch die Ansatzgröße und das Verhältnis der Reaktionskomponenten bestimmt werden, ist eine ständige NMR-Kontrolle erforderlich. Oberhalb 70°C und bei zu langen Reaktionszeiten sinkt die Ausbeute infolge der thermischen Labilität von **153** drastisch ab (vgl. Kap. 7.2 und 8). Durch die kombinierte Anwendung von Chromatographie und fraktionierter Kristallisation läßt sich **153** in Form farbloser Kristalle in ca. 40 %iger Ausbeute isolieren. Die weitere Aufarbeitung der Mutterlauge zur Erhöhung der Ausbeute ist sehr aufwendig und nicht empfehlenswert.

Die Struktur **153** steht in Einklang mit den spektroskopischen Daten (s. Kap. 5.2.5).

5.2.4. Addition von Propiolsäure-methylester (PM)

Entsprechend der im Vergleich zu ADM sehr viel geringeren Dienophilie von PM sind deutlich schärfere Bedingungen erforderlich. Unabhängig davon, ob die Addition unter den bei ADM angewandten



Bedingungen (70°C ; nach sechs Wochen ist noch nicht alles 40 umgesetzt) oder bei Temperaturen bis 130°C und kürzeren Reaktionszeiten versucht wurde, ergaben sich stets ähnliche, komplexe Reaktionsgemische, deren sehr linienreiche Protonenspektren kein Hauptprodukt erkennen lassen. Die einzelnen Komponenten dieser Gemische zeigen schon bei der analytischen DC in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen nur geringe R_F -Wert Unterschiede. Demgemäß schlugen alle Versuche einer chromatographischen Trennung fehl. Ebenso wenig Erfolg hatten Kristallisationsversuche.

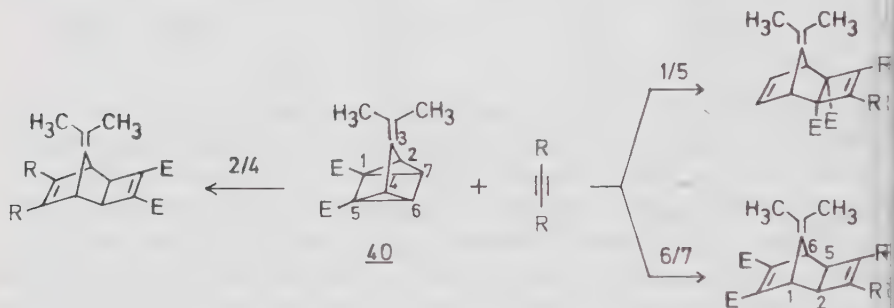
Da 40 allein unter den angewendeten Bedingungen stabil ist, geht das möglicherweise zuerst gebildete 157 wahrscheinlich Folgereaktionen ein. Im Unterschied zur ADM-Addition an 40 verläuft die Umsetzung mit PM aber auch bei höherer Temperatur ($>120^{\circ}\text{C}$) nicht einheitlich (vgl. Kap. 8.3).

5.2.5. Strukturen

Die Strukturen der 1:1-Addukte 153, 155 und 156 sind in Einklang mit den spektroskopischen Daten. Die Protonenspektren beweisen die Spiegelbild-Symmetrie und schließen eine Addition im Sinne des Weges C im Schema 1 (S. 34) aus, da sie zu unsymmetrischen Produkten führen würde. Wie in allen bisher bekannten Fällen wird das Dienophil von der exo-Seite her addiert. Endo-Produkte konnten auch bei spezieller Substitution der eingesetzten Quadri-cyclane bislang nicht beobachtet werden (72d).

Die exo-Anordnung des Cyclobutenringes ergibt sich aus $J_{1,2} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$ (31).

Für den Angriff des Dienophils sind verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Produkte eines 1/5-Angriffs - anhand der olefinischen Protonen leicht zu identifizieren - konnten nicht nachgewiesen werden. Offenbar sind die sterischen und elektronischen Bedingungen für einen solchen Angriff zu ungünstig^{*)}.



Bei der Verwendung von ADM ($R = E$) kann man anhand des Produktes nicht zwischen einem 2/4- und einem 6/7-Angriff unterscheiden, da beide Wege 153 liefern würden^{**)} . Dicyanacetylen und HFB ergeben jedoch bei 2/4- oder 6/7-Addition unterscheidbare Verbindungen.

Bei einer 2/4-Addition sollten die 1-H/6-H-Protonensignale durch die Natur der Reste R in Art und Lage stärker beeinflusst werden während die 2-H/5-H-Signale unabhängig von R sein sollten.

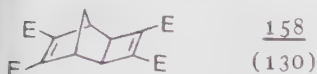
Umgekehrt ist bei der 6/7-Addition eine Abhängigkeit der Vierringsprotonensignale 2-H/5-H von R zu erwarten. Hier sollten die 1-H/6-H-Signale weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Der Vergleich der Protonenspektren von 153, 155 und 156 (s. Abt. 7, 8 und 9) bestätigt einen 6/7-Angriff. Besonders charakteristisch ist die starke Linienverbreiterung des Singulett für 2-H/5-H in 156 durch den Einfluß der Trifluormethylgruppen.

*) Bei der Addition von HFB und ADM an den Monoester 83 hat hingegen die 1/5-Addition eine wenngleich nur geringe Chance (vgl. Kap. 5.3.2 und 5.3.3).

**) Eine eindeutige Entscheidung zugunsten des 6/7-Angriffs ist jedoch bei den Additionen an den Monoester 83 möglich (vgl. Kap. 5.3.5).

Die Elektronenspektren von 153, 155 und 156 weisen als Folge der σ -Kopplung zwischen den beiden formal isolierten endocyclischen C=C-Doppelbindungen durchweg relativ langwellige Absorptionen auf (ϵ_{290} für 153, 155 und 156 = 900, 810 und 430). Das bei 158 registrierte Maximum wird in den Spektren von 153, 155 und 156 möglicherweise überlagert.



$$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 267 \text{ nm } (\epsilon = 1970)$$

In Einklang mit den Strukturen stehen auch die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. experimentellen Teil).

5.3. Cycloadditionen an den Isopropylidenquadricyclanomonomethylester 83

5.3.1. Addition von Dicyanacetylen

Der Monoester 83 ist etwas reaktionsfähiger als der Diester 40 und kann deshalb unter mildereren Bedingungen umgesetzt werden. Andererseits ist er jedoch thermisch labiler, was beim Einsatz von weniger reaktionsfähigen Dienophilen zu Nebenreaktionen Anlaß gibt. Die sauberste Umsetzung wird ebenso wie beim Diester



40 mit Dicyanacetylen beobachtet, wobei man 159 in fast quantitativer Ausbeute erhält. Definierte Nebenprodukte, insbesondere isomere 1:1- und 1:2-Addukte, sind nicht nachweisbar.

Die Struktur 159 ist durch die spektroskopischen Daten belegt. Während das Protonenspektrum in CCl_4 für 6-H und 2-H, 5-H lediglich Singuletts aufweist (vgl. Kap. 5.3.5), liefert die Aufnahme in C_6D_6 die notwendigen Informationen.

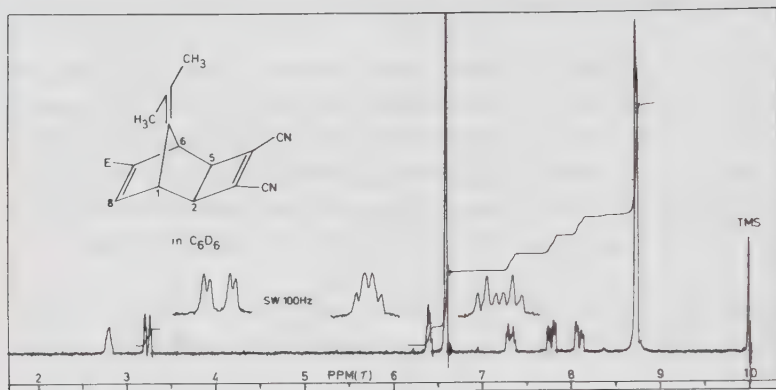
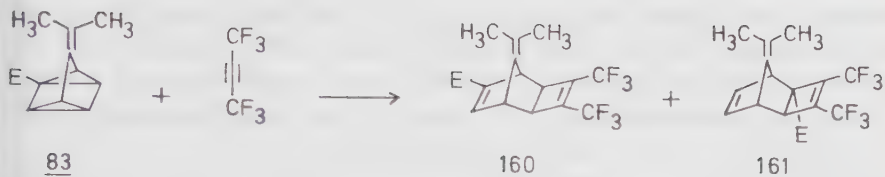


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von **159** (60 MHz); E = CO₂CH₃.

8-H	$\tau = 3.25$ (dd)	$J_{1,2} = 1.3$ Hz
6-H	$= 6.42$ (m)	$J_{1,6} \sim 1$ Hz
OCH ₃	$= 6.62$ (s)	$J_{1,8} = 3.5$ Hz
1-H	$= 7.32$ (td)	$J_{2,5} = 3.6$ Hz
5-H, 2-H	$= 7.78$ und 8.10 (AB)	$J_{5,6} = 1.4$ Hz
CH ₃	$= 8.73$ (s), 8.75 (s)	$J_{6,8} = 0.8$ Hz

5.3.2. Addition von Hexafluor-2-butin (HFB)

Bei der Addition von HFB an **83** erhält man je nach den Bedingungen unterschiedliche Produktgemische. Da die Reaktion im Einschlußrohr unter Rücklaufverhältnissen durchgeführt wurde, kann die Temperatur des Reaktionsgemisches nur abgeschätzt werden. Verwendet man einen fünffachen HFB-Überschuß und setzt relativ viel Methylenchlorid als Lösungsvermittler zu, so bildet sich bei einer Badtemperatur von 120°C ein kräftiger Rücklauf aus. Die Temperatur im Reaktionsgemisch liegt sicher weit unter der des Heizbades - nach einer groben Abschätzung bei ca. 80°C. Unter diesen Bedingungen bleibt die Umsetzung von **83** auch nach 90 h unvollständig. Bezogen auf umgesetztes **83** bildet sich



jedoch das 1:1-Addukt 160 relativ sauber in hoher Ausbeute (ca. 90 %). Durch wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol wird 160 als leicht gelbliches Öl isoliert, wovon sich ein geringer Teil aus wenig eines Ether/Pentan-Gemisches zur Kristallisation bringen läßt (wachsartige, fast farblose Kristalle; Schmp. 49°C).

Die Struktur 160 ergibt sich aus dem Kernresonanzspektrum.

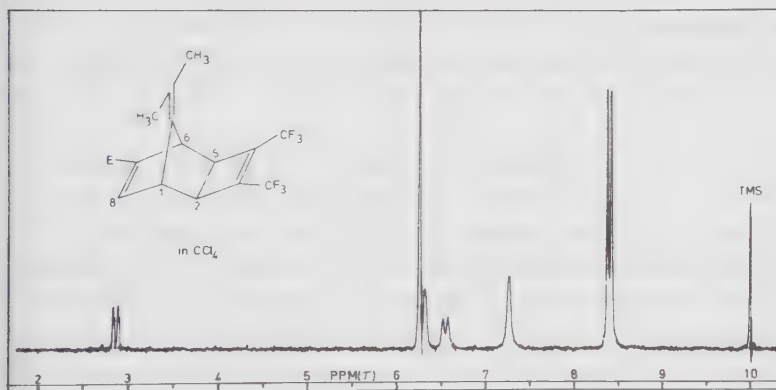


Abb. 11: ¹H-NMR-Spektrum von 160 (60 MHz); E = CO₂CH₃.

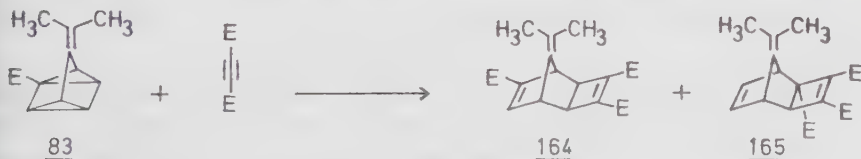
8-H	$\tau = 2.87$ (dd)	$J_{1,6} < 1$ Hz
OCH ₃	= 6.27 (s)	$J_{1,8} = 3.5$ Hz
6-H	= 6.32 (br. s)	$J_{6,8} = 1.0$ Hz
1-H	= 6.54 (d)	
2-H, 5-H	= 7.27 (br. s)	
CH ₃	= 8.38 (s), 8.43 (s)	

tionsgemisches erkannt werden kann. Die thermische $2G \rightarrow 2\pi$ -Spaltung 83 $\rightarrow$ 50 spielt somit bereits unter Bedingungen eine Rolle, unter denen der Diester 42 noch völlig stabil ist. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt für die Gerüstprotonen von 162 zwei Multipletts bei $\tau = 6.9 - 7.15$ und $7.3 - 7.7$. Diese Werte stimmen unter Berücksichtigung des Einflusses der Trifluormethylgruppen gut mit den von AUGÉ (53) für 163 gefundenen überein. Weitere Kriterien sind jedoch wegen der nicht abtrennbaren Verunreinigungen nicht zu erhalten.

Die nach 162 mit Benzol eluierten Fraktionen enthalten 160 und 161. Der von der Säule gewaschene Rest besteht aus einem komplexen, nicht weiter auftrennbaren Produktgemisch, in dem sich nach Ausweis der Kernresonanzspektren wahrscheinlich auch 1:2-Addukte befinden. Darauf deuten bei $\tau = 3.0, 3.1$ und 3.5 auftretende Signale olefinischer Protonen ($J = 3 - 4$ Hz ?). Möglicherweise entstehen die 1:2-Addukte durch die Addition von überschüssigem HFB an thermische Isomerisierungsprodukte von 161, da 160 unter den angewandten Bedingungen völlig stabil ist (s. Kap. 7.2).

5.3.3. Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

Die Umsetzung von 83 mit einem vierfachen ADM-Überschuß liefert auch unter milden Bedingungen nur Produktgemische in empfindlicher Abhängigkeit von den Bedingungen. Wird die Reaktionstemperatur von $70^\circ C$ nicht überschritten und die Umsetzung unter



NMR-Kontrolle nach 4 - 5 Tagen abgebrochen, so erhält man 164 als Hauptprodukt (70 %) neben 15 % eines 1:2-Adduktes (256; s. Kap. 8) und 15 % anderer Produkte und Polymerer. Das isomere

1:1-Addukt 165 bildet sich zu weniger als 1 % und ist ^1H -NMR-spektroskopisch erst nach chromatographischer Anreicherung zu erkennen. Die Aufarbeitung des Gemisches erweist sich als aufwendig. Erst durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel mit Benzol und Benzol/Essigester-Gemischen kann 164 in ca. 40 - 50 %iger Ausbeute als farbloses Öl rein gewonnen werden. Die hohen Substanzverluste bei der Aufarbeitung sind durch die wegen der geringen R_F -Wert-Unterschiede anfallenden breiten Mischzonen zu erklären. Aus diesem Grund konnte auch 165 nicht sauber erhalten werden, sondern nur als 1:2-Gemisch mit 164. 256 konnte zwar von 164 und 165, nicht aber von weiteren, nicht definierten Verunreinigungen getrennt werden (s.S. 113).

Die Struktur 164 ist durch das Protonenspektrum gesichert. Wie schon bei den vergleichbar substituierten Verbindungen 159 und 160 erhält man auch hier mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ein Singulett für die Vierringprotonen 2-H, 5-H bei $\tau = 7.36$, das in C_6D_6 in ein AB-System ($J_{2,5} = 3.6 \text{ Hz}$) aufgelöst wird, wobei jedes Signal durch zusätzliche Kopplung mit 1-H bzw. 6-H in ein Dublett aufgespalten ist. Da $J_{1,2} \sim J_{1,6} \sim J_{5,6} \sim J_{6,8} \sim 1 \text{ Hz}$, erscheint 6-H als Quartett, 1-H als Dublett aus Triplets. Die Zuordnung der beiden Teile des AB-Systems erfolgt durch ein Entkopplungsexperiment bei 100 MHz. Sättigt man das Signal von 6-H, so wird im A-Teil (bei tieferem Feld)

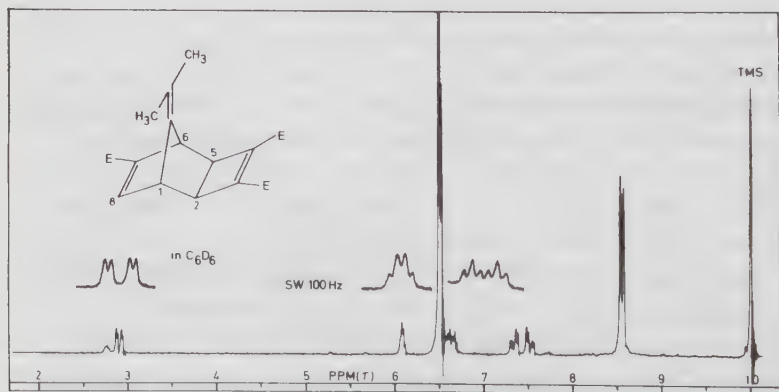


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum von 164 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

8-H	$\tau = 2.90$ (dd)	$J_{1,2} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$
6-H	$= 6.08$ (q)	$J_{1,6} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$
OCH ₃	$= 6.52$ (s, 6H), 6.54 (s, 3H)	$J_{1,8} = 3.4 \text{ Hz}$
1-H	$= 6.63$ (td)	$J_{2,5} = 3.6 \text{ Hz}$
5-H, 2-H	$= 7.33$ und 7.52 (AB)	$J_{5,6} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$
CH ₃	$= 8.54$ (s), 8.57 (s)	$J_{6,8} = 0.8 \text{ Hz}$

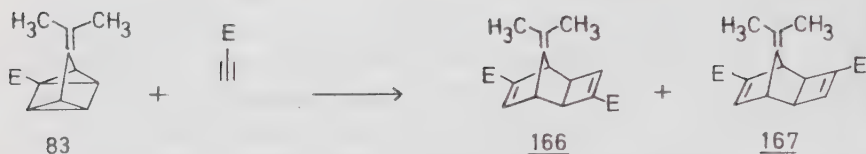
die zusätzliche Kopplung von ca. 1 Hz aufgehoben. Folglich muß dieser Teil des AB-Systems 5-H zugeordnet werden.

Obwohl für das in geringer Menge gebildete 105 aus den bereits genannten Gründen nur die ¹H-NMR-Daten des Spektrums eines Gemisches mit 164 zur Verfügung stehen, ist die Struktur doch mit hinreichender Sicherheit belegt. Charakteristisch sind das AA'-Teilspektrum als "Pseudotriplett" für die olefinischen Protonen 7-H und 8-H bei $\tau = 3.63$ und das Dublett für 5-H ($J_{5,6} = 1.3 \text{ Hz}$) - wegen des Esters in 2-Stellung bei um 0.19 ppm tieferem Feld als die Vierringprotonen in 164. Alle anderen Signale - auch das XX'-Teilspektrum für 1-H und 6-H - werden durch die intensiveren Signale von 164 überlagert.

Erwähnenswert scheint noch das Ergebnis der Trennversuche mittels Chromatographie an Sephadex LH 20 in Methanol. Auf diese Weise läßt sich bequem überschüssiges Quadricyclan von den Reaktionsprodukten abtrennen. Zur weiteren Reinigung liefert dieses Verfahren jedoch keine besseren Resultate als die Chromatographie an Kieselgel.

5.3.4. Addition von Propiolsäure-methylester (PM)

Der Monoester 83 kann im Vergleich zum Diester 40 bei etwas mildereren Bedingungen umgesetzt werden. Dennoch bestand von vornherein wenig Aussicht auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf, da infolge des unsymmetrischen Dienophils für jeden möglichen Reaktionsweg zwei Isomere zu erwarten sind. In Analogie zu den Befunden mit Dicyanacetylen, HFB und ADM ist auch hier haupt-

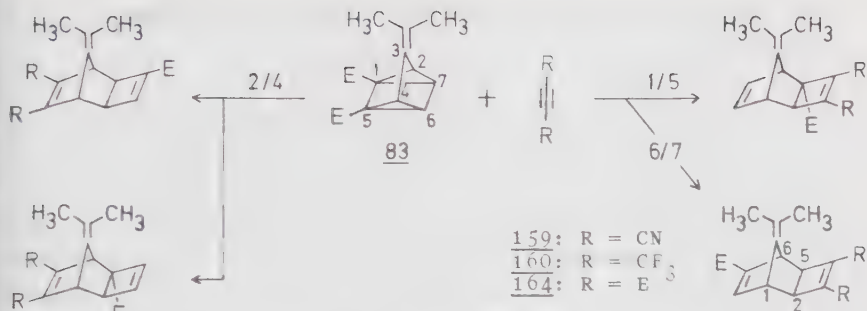


sächlich ein 6/7-Angriff zu erwarten, der zu den Isomeren 166 und 167 führen würde.

Additionsversuche wurden bei 70 - 120°C unter ^1H -NMR-Kontrolle durchgeführt. Dabei bildeten sich trotz unvollständigem Umsatz des Quadricyclans 83 stets komplexe Reaktionsgemische, die aufgrund der Kernresonanzspektren wahrscheinlich auch 1:1-Addukte enthalten. Durch PSC an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel konnten diese aber lediglich angereichert werden. Den Protonenspektren sind zwar Signale zu entnehmen, die den Erwartungen für 166 und 167 entsprechen, jedoch wäre eine Interpretation wegen der zu starken Verunreinigungen spekulativ.

5.3.5. Strukturen

Die bereits bei der Behandlung der einzelnen Verbindungen angeführten und teilweise erläuterten Kernresonanzdaten beweisen für die Hauptprodukte 159, 160 und 164 einen 6/7-Angriff des Dienophils an 83, wobei die exo-Anordnung des Cyclobutenringes aus $J_{1,2} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$ (31) folgt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Additionen an den Diester 40 kann hier auch bei der Verwendung von ADM eindeutig ein 2/4-Angriff ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 5.2.5; S. 45). Der bereits in Kapitel 5.2.5 diskutierte Einfluß der Substituenten am Cyclobutenring auf die chemische Verschiebung und die Linienbreite des Signals für die Vierringprotonen 2-H und 5-H äußert sich auch hier in der für den 6/7-Angriff erwarteten Weise, wie der Vergleich der in CCl_4 bestimmten ^1H -NMR-Daten (s. Tab. 4) zeigt (Verschiebung des Signals zu tieferem Feld bei 159 und starke Linienverbreiterung bei 160 durch die Kopplung mit den Trifluormethylgruppen).



Tab. 4: ^1H -NMR-Daten von 159, 160 und 164 (in CCl_4).

	<u>159</u>	<u>160</u>	<u>164</u>
$\delta\text{-H}$	2.82 (dd)	2.87 (dd)	2.87 (dd)
OCH_3	0.23 (s)	0.27 (s)	0.24 (s)
			0.26 (s)
			0.29 (s)
$\delta\text{-H}$	0.25 (br. s)	0.32 (br. s)	0.35 (br. s)
1-H	0.48 (br. d)	0.54 (d)	0.55 (br. d)
2-H, 5-H	7.05 (s)	7.27 (br. s)	7.30 (s)
CH_3	8.30 (s)	8.38 (s)	8.47 (s)
	8.33 (s)	8.43 (s)	8.52 (s)
$J_{1,6}$	3.5 Hz	3.5 Hz	3.4 Hz
$J_{6,8}$	0.8 Hz	1.0 Hz	0.8 Hz

Die Elektronenspektren von 159, 160 und 164 weisen mit $\epsilon_{290} = 700$, 420 und 1080 wie die der entsprechenden Addukte an den Diester 40 (s.S. 47) relativ langwellige Absorptionen auf.

Anzumerken bleibt, daß beim monosubstituierten Quadricyclan 83 nicht nur wie beim Diester 40 ausschließlich die unsubstituierte Seite angegriffen wird (s. Kap. 5.2.5), sondern auch die 1/5-Addition bei Verwendung von ADM und HFB eine - allerdings bescheidene - Chance hat.

5.4. Cycloadditionen an den Ethylenquadricyclan-dimethylester 85

Im Gegensatz zur Isopropyliden-Verbindung 40 geht das Ethylenquadricyclan 85 mit ADM bei 70°C keine Cycloaddition mehr ein. Bei etwas höheren Temperaturen ergeben sich komplexe Reaktionsgemische, die zwar wahrscheinlich 168 enthalten, auf deren Aufarbeitung aber angesichts der zu geringen R_F -Wert-Unterschiede der einzelnen Komponenten im DC verzichtet wurde. Die Umsetzung bei 120°C liefert nach der ^1H -NMR-Kontrolle kein 1:1-Addukt, sondern nur 1:2-Addukte (s. Kap. 8).



Mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen bildet sich jedoch das 1:1-Addukt 169 ohne ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Nebenprodukte. Nach Filtration über Kieselgel (zur Entfernung schwarzer, teerartiger Bestandteile) mit einem Benzol/Essigester-gemisch 8:2 und Kristallisation aus wenig Ether wird 169 in Form farbloser Blättchen in 67 %iger Ausbeute kristallin erhalten. Schmp. 141 - 142°C unter Rotfärbung und Zersetzung (s. Kap. 7.2).

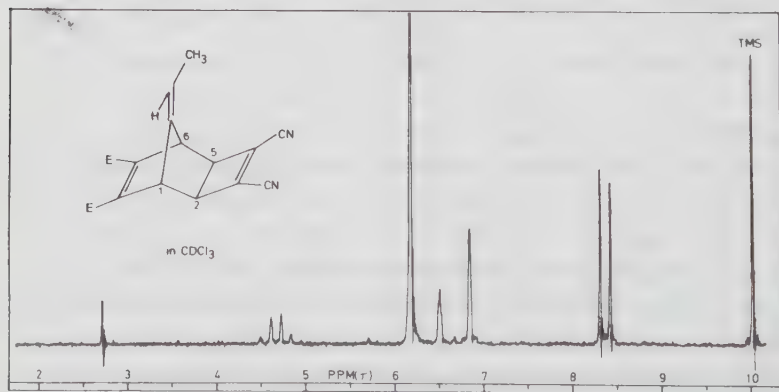


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von 169 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

10-H	$\tau = 4.67$ (q, $J = 7.0$ Hz)
OCH_3 u. 6-H	$= 6.18$ (s)
1-H	$= 6.50$ (m)
2-H, 5-H	$= 6.83$ (br. s)
CH_3	$= 8.35$ (d, $J = 7.0$ Hz)

Die Struktur 169 ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten. Die Zuordnung der Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H erfolgt aufgrund des Vergleichs mit 155 (s.S. 41). Wie auch schon bei 49 und 59 bzw. 40 und 85 beobachtet, erscheint das Brückenkopfproton 1-H (unterhalb 10-H) der Ethylidenverbindung 169 im Vergleich zur entsprechenden Isopropylidenverbindung bei um ca. 0.3 ppm höherem Feld.

5.5. Cycloadditionen an das Methylenquadricyclan 130

Mit dem unsubstituierten Methylenquadricyclan 130 lassen sich erwartungsgemäß unter besonders milden Bedingungen Bishomo-dien-additionen durchführen, da das Bishomo-diensystem nicht durch elektronenziehende Reste deaktiviert wird. Dicyanacetylen wird schon bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h quantitativ zu 170 addiert.



Orientierende Versuche mit ADM ergaben, daß das entsprechende 1:1-Addukt 171 ebenfalls entsteht. Wegen der relativ schlechten Zugänglichkeit von 130 wurde jedoch vorerst auf eine Umsetzung in präparativem Maßstab verzichtet.

Das struktursichernde ^1H -NMR-Spektrum von 170 (s. Abb. 14) bedarf keiner weiteren Erklärung.

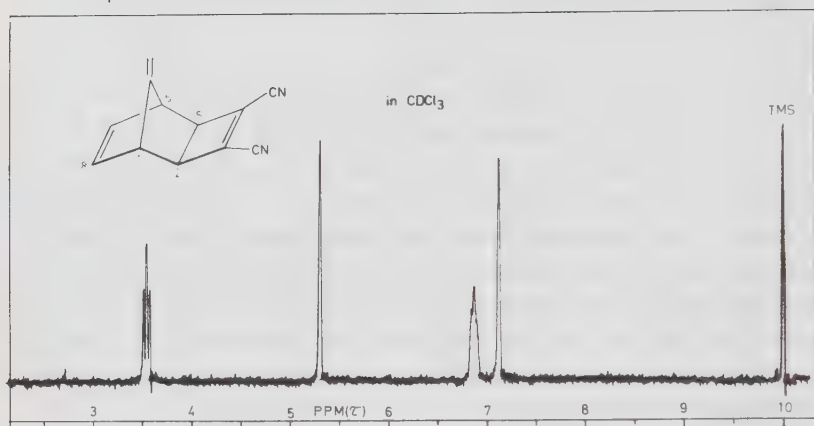
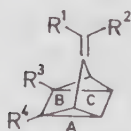


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum von 170 (60 MHz).

7-H/8-H	$\tau = 3.59$ (m)	1-H/6-H	$\tau = 6.90$ (m)
10-H	$= 5.35$ (s)	2-H/5-H	$= 7.16$ (s)

5.6. Zusammenfassung und Diskussion

Die voranstehenden Ergebnisse stellen für die untersuchten exo-Methylenquadricyclane einen 6/7-Angriff des Dienophils von der

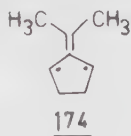
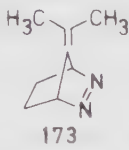
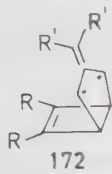


exo-Seite sicher, wobei ebenso wie bei der thermischen Belastung (vgl. Kap. 3) die A-Bindungen gebrochen werden (Weg A in Schema 1; S. 34). Lediglich beim Monoester 83 ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{E}$, $R_4 = \text{H}$) hat auch die 1/5-Addition

bei Verwendung von ADM und HFB (nicht dagegen mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen) eine wenn auch bescheidene Chance.

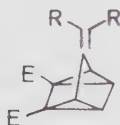
Die mit der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an C-3 verbundene Aktivierung der B- und C-Bindungen bewirkt also keine im Vergleich zu den anderen Carbocyclen (31,33,42) veränderte Reaktivität.

Aus dem Bruch der B- bzw. C-Bindungen resultierende Produkte konnten nicht nachgewiesen werden (vgl. dagegen die 2/4-Additionen an Heteroquadricyclane (38-40)). Eine derartige Konkurrenzreaktion, z.B. über das Irimethylen-Diradikal 172, dürfte eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie erfordern.

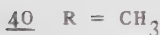
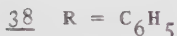
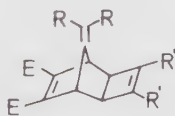


Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß BERSON et al. (131) durch Zersetzung von 173 das Trimethylen-diradikal 174 erzeugen und durch Abfangprodukte nachweisen konnten.

Substituenten - insbesondere an der exo-Methylen-Doppelbindung - beeinflussen wegen ihrer Bedeutung für die Stabilität sowohl des Quadricyclans als auch der gebildeten 1:1-Addukte das Reaktionsergebnis nachhaltig. Das wird vor allem deutlich bei dem Vergleich der Diphenyl-, Dimethyl- und Dicyan-Derivate 38, 40 und 112.



+



In Übereinstimmung mit früheren Befunden (45) zersetzt sich 112*) unter den Additionsbedingungen, ohne daß eine definierte Verbindung nachgewiesen werden konnte. Während sich 38 problemlos selbst mit wenig reaktiven Dienophilen zu 1:1-Addukten

*) Auch das esterfreie 8,8-Dicyanmethylenquadricyclan 115 ergibt nach BABSCH (109) selbst mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen zwischen 0 - 80°C kein Cycloaddukt, sondern lediglich die Thermolyseprodukte 116 und 117 (s.S. 28).

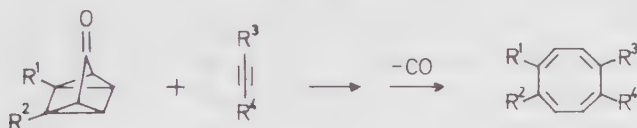
umsetzen läßt, hängt das Reaktionsergebnis bei 40 entscheidend von der Umsetzungstemperatur ab, die z.B. bei der Addition von ADM zur Darstellung des 1:1-Adduktes 153 70°C nicht überschreiten darf. Oberhalb dieser Temperatur bilden sich überwiegend bzw. ausschließlich (bei ca. 120°C) 1:2-Addukte (vgl. Kap. 8). Verantwortlich hierfür ist die im Vergleich zur Benzhydrylidenverbindung 41 sehr viel größere thermische Labilität des Isopropyliden-Derivats 153 (s. Kap. 7.2).

Über den Mechanismus der Additionen an exo-Methylenquadricyclane sind derzeit keine sicheren Aussagen möglich. In Analogie zu den Ergebnissen von TABUSHI (42) beim Quadricyclan scheint jedoch ein Synchronmechanismus zumindest wahrscheinlich. Inwieweit die Beobachtung von ca. 20 % nicht stereospezifischem Produkt (58 % Gesamtausbeute) bei der Umsetzung von 40 mit Maleinsäure-diethylester durch KINSKY (126) einen teilweisen Radikalmechanismus beweist oder auf katalytische Effekte zurückgeführt werden muß, bleibt fraglich.

CYCLOADDITIONEN AN QUADRICYCLANONE

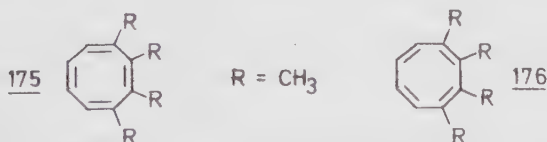
0.1. Vorbemerkung

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß durch Cycloaddition acetylenischer Dienophile an Quadricyclanone Cyclooctatetraen-Derivate mit bestimmten Substitutionsmustern dargestellt werden können (75). Derartige gezielte Synthesen sind u.a. wert-



voll zur Untersuchung der Möglichkeit von drei fundamentalen strukturellen Umwandlungen: der Ringinversion (132), der Bindungsverschiebung (133) und der Valenzisomerisierung (134)^{*)}.

Frühere Beobachtungen u.a. von GANIS (137), daß die Energiebarrieren für die Bindungsverschiebung mit dem Substitutionsgrad zunehmen - der $\Delta G^\ddagger$ -Wert beim 1,3,5,7-Tetramethyl-Cyclooctatetraen beträgt bereits 22.5 kcal/mol bei 120°C (137) - und Berechnungen von ALLINGER (138) fanden eine Bestätigung durch PAQUETTE (139), der erstmals die stabilen Bindungsisomeren 175 und 176 darstellte, die sich in der Gasphase bis 430°C bzw.

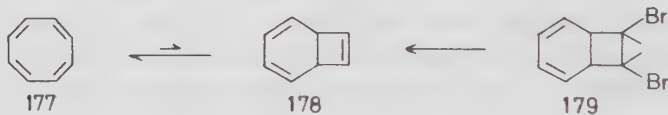


350°C nicht ineinander umwandeln. Die Erklärung für diese hohe Stabilität liegt darin, daß wegen der van der Waals-Wechselwirkungen der vier benachbarten Methylgruppen der für die Umwand-

^{*)} Die theoretischen sowie präparativen Aspekte der Chemie des Cyclooctatetraens und seiner Derivate sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die nach einer früheren Übersicht von SCHRÖDER (135) seit 1965 erzielten Fortschritte stellte PAQUETTE (136) nicht ganz zusammenfassend dar.

lung erforderliche planare Übergangszustand nur schwer erreicht wird^{*)}.

Im Gegensatz zur Ringinversion und Bindungsverschiebung ist für die Valenzisomerisierung zu Bicyclo[4.2.0]octadienen eine Ring-einebnung im Übergangszustand nicht erforderlich. Der notwendigerweise disrotatorisch verlaufende Ringschluß (141) benötigt in den meisten Fällen eine höhere Energie als die beiden anderen Prozesse. Beim Cyclooctatetraen liegt das bicyclische Isomere 178 bei 100°C nur zu 0.01 % (142) im Gleichgewicht vor. Für die Umwandlung des Mono- zum Bicyclus wurde ein $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 28.1 kcal/mol bestimmt (134). Durch die Enthalo-genisierung des Dibromids 179 bei -78°C konnte VOGEL (141) erstmals 178^{**)} darstel-



len und die Aktivierungsenergie für die Umwandlung 178 $\rightarrow$ 177 bestimmen ($E_a = 18.7$ kcal/mol; $t_{1/2} = 14$ min bei 0°C).

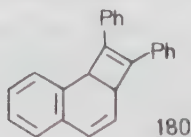
Bei einigen geeignet substituierten Derivaten ist der Anteil der bicyclischen Form jedoch wesentlich höher^{***)}. So beträgt er z.B. bei 176 ca. 25 %, während 175 ausschließlich als Monocyclus vorliegt(139c). Mit Ausnahme der in der Fußnote genann-



*) Damit in Einklang stehen auch die Ergebnisse von WARRENER et al. u.a. beim Tetrachlor-Cyclooctatetraen (140).

**) Vgl. dazu auch die Synthese von ASKANI (143).

***) Stabile bicyclische Isomere lassen sich durch Benzoanellierung (z.B. 180) (144) oder durch den Klammereffekt einer zusätzlichen Brücke gewinnen (z.B. 181) (145).



ten Beispiele ist der Monocyclus thermodynamisch begünstigt (140). Das gilt nach einer Untersuchung von ASKANI (23b) im Gegensatz zu einer früheren Arbeit von CRIEGEE (146) auch für das Octamethylcyclooctatetraen, das bei 35°C zu mehr als 95 % monocyclisch vorliegt. Der Ersatz der Wasserstoff-Atome des unsubstituierten Systems durch Methylgruppen ist demnach mit einer kinetischen Stabilisierung des Bicyclus verbunden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß PELOSI und MILLER (147) beim Octatrimethylcyclooctatetraen keinen Hinweis auf das bicyclische Isomere fanden^{*)}.

6.2. Bisherige Ergebnisse

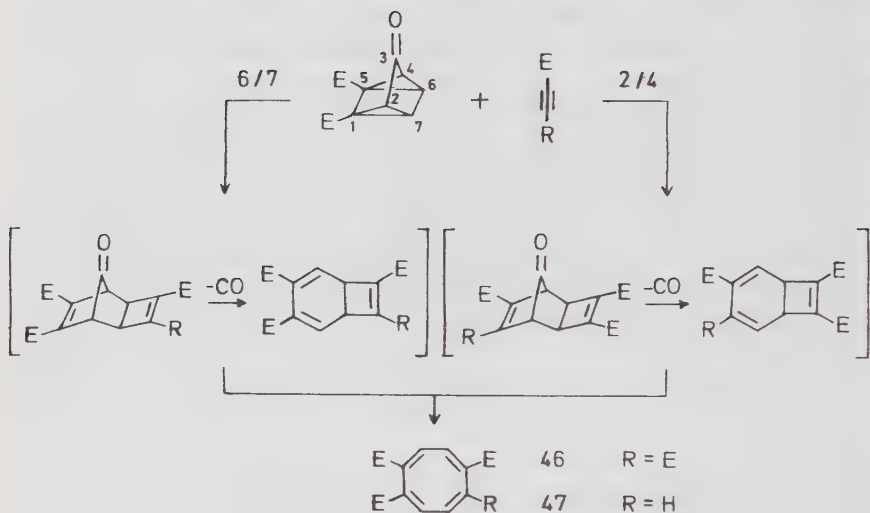
Wie im Falle der carbocyclischen Quadricyclane und der Methylenquadricyclane lassen sich ausreichend reaktive Dienophile auch an Quadricyclanone addieren. Analog zur Darstellung substituierter Benzolverbindungen über Cyclopentadienone (46) eröffnet sich so ein interessanter Zugang zu speziellen Derivaten des Cyclooctatetraens, den erstmals RIVIER zur Synthese der Cyclooctatetraen-tetra- bzw. tricarbonsäureester 46 bzw. 47 nutzte (44,75). In Anlehnung an die Ergebnisse der Cycloadditionen an Quadricyclane (vgl. Kap. 5) wurde für die Reaktion ein 6/7-Angriff angenommen, wobei offen blieb, wie weit die einzelnen Stufen synchron ablaufen.

Ein 2/4-Angriff läßt sich jedoch anhand der einzig isolierten Cyclooctatetraen-Derivate ebenfalls nicht ausschließen^{**)} .

Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, die angenommenen Zwischenstufen nachzuweisen oder gar zu isolieren.

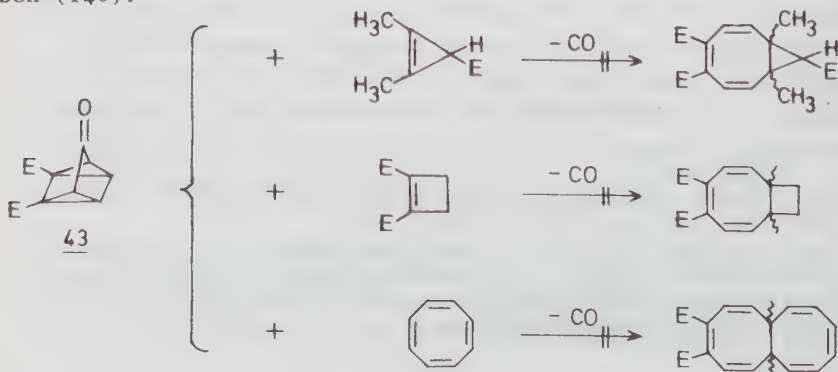
*) Zur Abhängigkeit des Gleichgewichtes Monocyclus/Bicyclus von den Substituenten s. Kap. 6.4.

**) Im Sinne des in der Einleitung vorgestellten "Bishomo-dien"-Formalismus reagiert das Quadricyclanon bei der 6/7-Addition als Bishomo-cyclobutadien-, bei der 2/4-Addition als Bishomo-cyclopentadienon-System.



Ebenso schien eine genauere Untersuchung der Anwendbarkeit und Grenzen dieser Reaktion als Zugang zu Cyclooctatetraen-Derivaten wünschenswert - vor allem im Hinblick auf eine mögliche Stabilisierung der bicyclischen Form durch eine solchermaßen erreichbare Substitution (vgl. Kap. 6.1 und 6.4).

Erwähnt sei noch, daß Additionsversuche von MARTIN in unserem Arbeitskreis mit Cyclooctatetraen, 2,3-Dimethylcyclopropen-1-carbonsäure-methylester und 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester als dienophilen Partnern für 43 ohne Erfolg blieben (148).



6.3. Additionen

Obwohl das endo-Isomere 182 (149) als auch die exo-Form 183 (150) des Grundketons konnten inzwischen auf anderen Wegen erhalten werden - 182 allerdings nur in sehr bescheidener Ausbeute (3.4 %). Die Labilität von 182 äußert sich in der schon



182

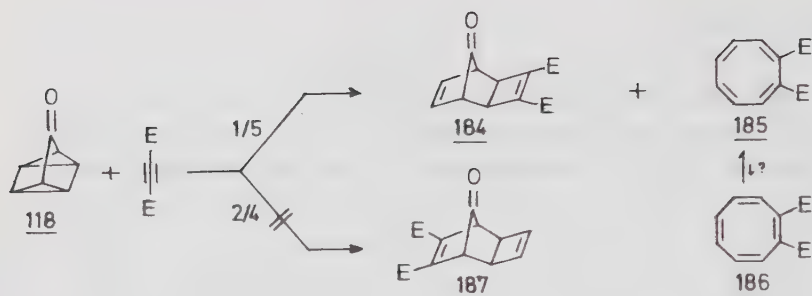


183

bei Raumtemperatur einsetzenden Decarbonylierung zu Cyclooctatetraen. Obwohl entsprechende Angaben für die Umwandlung von 183 in Cyclooctatetraen fehlen, deuten die Darstellungsbedingungen (50°C; 10 min) auf eine höhere Stabilität des exo-Isomeren hin, wie es auch aufgrund analoger Beispiele zu erwarten ist (vgl. Kap. 6.4).

In Anbetracht der somit in Rechnung zu stellenden thermischen Labilität der angestrebten 1:1-Addukte an Quadricyclanone schienen Erfolgsaussichten nur bei der Durchführung der Cycloadditionen unter milden Bedingungen gegeben. Demgegenüber zeigt schon eine oberflächliche Betrachtung, daß Bishomodien-Additionen an Quadricyclanone schwerer verlaufen sollten als bei den entsprechenden Quadricyclanen, da das Bishomodien-System durch den Elektronenzug der Ketogruppe für einen elektrophilen Angriff deaktiviert wird. Zusätzliche elektronenziehende Substituenten am Tetracyclus lassen die Chancen wegen der dann notwendigerweise erforderlichen schärferen Reaktionsbedingungen - auch bei der Verwendung besonders reaktiver Dienophile - weiter absinken.

Cycloadditionen an das Grundketon 118 können noch unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden. Obwohl sich bereits bei der Umsetzung mit ADM (105°C; 24 h) auch das Decarbonylierungsprodukt 185 bildet (ca. 10 %), erhält man das 1:1-Addukt 184 in guter Ausbeute (ca. 70 - 80 %), wenn die Reaktion nach ca. 90 %igem Umsatz von 118 abgebrochen wird.



Die Trennung von **184** und **185** erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel und anschließende Kristallisation aus Methanol.

Die ^1H -NMR-Daten beweisen eindeutig die Struktur **184** und damit einen 1/5-Angriff des Dienophils. Charakteristisch sind insbesondere die typischen AA'XX'-Pseudotripletts für die olefinischen und die Brückenkopfprotonen. Die exo-Anordnung des Vier-ringes ergibt sich - wie bereits bei den Addukten an Methylen-quadricyclane diskutiert (vgl. Kap. 5.3.5) - aus der Kopplungs-konstanten $J_{1,2} = J_{5,6} < 1 \text{ Hz}$. In Übereinstimmung damit ist bei

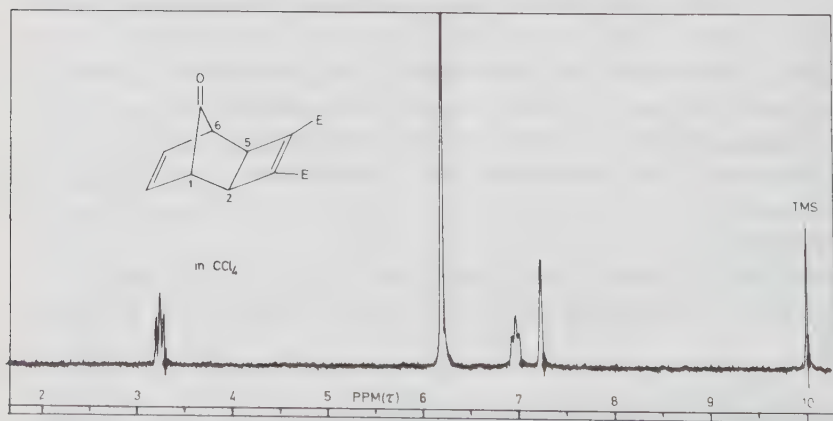


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von **184** (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

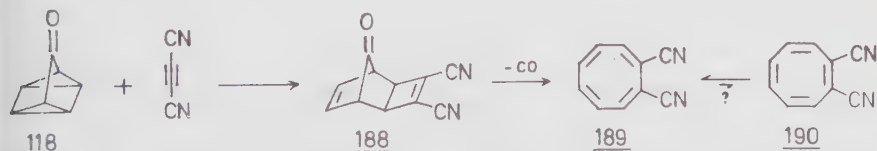
7-H/8-H	$\tau = 3.23 \text{ (m)}$	1-H/6-H	$\tau = 6.97 \text{ (m)}$
OCH_3	$= 6.19 \text{ (s)}$	2-H/5-H	$= 7.22 \text{ (s)}$

$\nu_{1,2} = 0.9$ Hz, bei der endo-Verbindung 182 hingegen 4.0 Hz (149).

Ebenso wie die entsprechenden 1:1-Addukte an Quadricyclane und Methylenquadricyclane (vgl. Kap. 5.3.5) weist 184 im Elektrospektroskop eine relativ intensive langwellige Absorption auf ($\epsilon_{280} = 900$), die das intensitätsschwache Maximum der Carbonylgruppe überlagert^{*)}. Im IR-Spektrum ist die Carbonylfrequenz bei 1780 cm^{-1} typisch für Norbornenone (152).

Bei höherer Temperatur (130°C) führt die Umsetzung von 118 mit ADM fast quantitativ direkt zum Cyclooctatetraen-Diester 185. Die Halbwertszeit der Decarbonylierung 184 $\rightarrow$ 185 beträgt bei 128°C ca. 2 h. 185 wurde bereits von GROVENSTEIN und RAO (153) durch Photoaddition von ADM an Benzol erhalten^{**)}. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein (155). Nach einer NMR-spektroskopischen Untersuchung von BRYCE-SMITH (133b) ist im Temperaturbereich -40 bis $+200^\circ\text{C}$ nur das Bindungsisomere 185 nachweisbar.

Mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen läßt sich 118 schon bei ca. 60°C umsetzen. Orientierende Versuche zeigten unter diesen Bedingungen nur die Bildung von 188, das bei höherer Temperatur (ca. 130°C) in Dicyanocyclooctatetraen 189 übergeht.



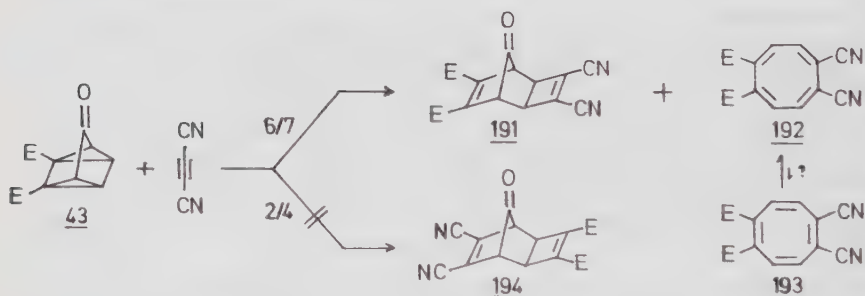
Auf die Isolierung von 189 wurde verzichtet, da 189 inzwischen von SAITO und MUKAI (156) beschrieben wurde, die es durch

*) 7-Norbornenon besitzt ein Maximum bei 272 nm ($\epsilon = 40$) (151).

**) Die Annahme, daß dabei primär eine $[2+2]$ Photoaddition zum entsprechenden Bicyclo[4.2.0]octadien erfolgt, wurde kürzlich von SKET und ZUPAN bewiesen (154). Vgl. auch A.H.A. TINNEMANS und D.C. NECKERS, Tetrahedron Lett. 1978, 1713.

Photolyse von Dicyanbarrelen erhalten. Nach SAITO und MUKAI liegt Dicyanycyclooctatetraen als 190 vor. Die ^1H -NMR-Daten $\tau = 2.88$ (br. s, 2H) und 3.8 (br. s, 4H) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und der Vergleich mit denen von 185 und 192 sprechen jedoch für die isomere Struktur 189.

Cycloadditionen an den im Vergleich zu 118 für einen dienophilen Angriff desaktivierten Diester 43 erfordern drastischere Reaktionsbedingungen. Selbst mit dem sehr reaktiven Dicyanacetylen bilden sich bei 94 %igem Umsatz von 43 (106°C ; 26 h) neben 4 % Phthalsäure-dimethylester und 50 % 192 nur noch 40 % des Cycloadditionsproduktes 191.



Die spektroskopischen Daten allein und die thermische Umwandlung zum Cyclooctatetraen-Derivat 192 gestatten keine eindeu-

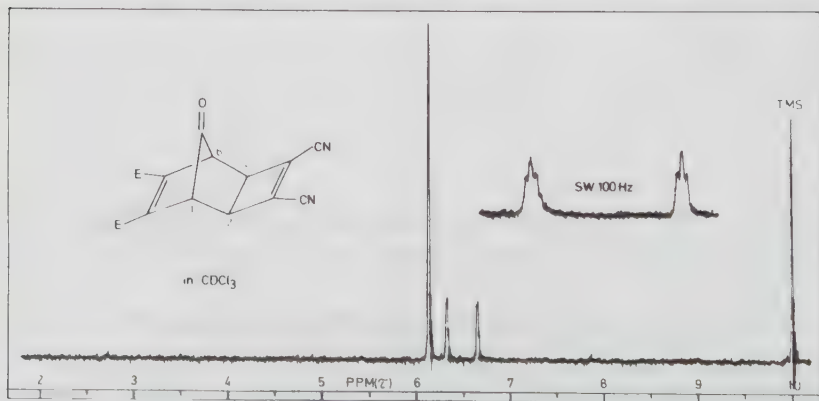


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum von 191 (60 MHz); $\text{E} = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

OCH_3	$\tau = 6.13 \text{ (s)}$
$\text{H-1}/\text{6-H}$	$= 6.30 - 6.35 \text{ (m)}$
$\text{H-2}/\text{5-H}$	$= 6.62 - 6.68 \text{ (m)}$

Die Entscheidung zwischen den Strukturen 191 (6/7-Angriff) und 194 (2/4-Angriff). Aufgrund des Vergleichs der chemischen Verschiebungen von 1-H/6-H und 2-H/5-H mit den Daten von 184 und 188 ist jedoch die Struktur 191 zumindest sehr wahrscheinlich.

Das struktursichernde Protonenspektrum von 192 schließt das Bindungsverschiebungsisomere 193 aus, für das eine chemische Verschiebung der Protonen von $\tau = \text{ca. } 4$ zu erwarten wäre, sowie eine Kopplungskonstante von ca. 12 Hz (157).

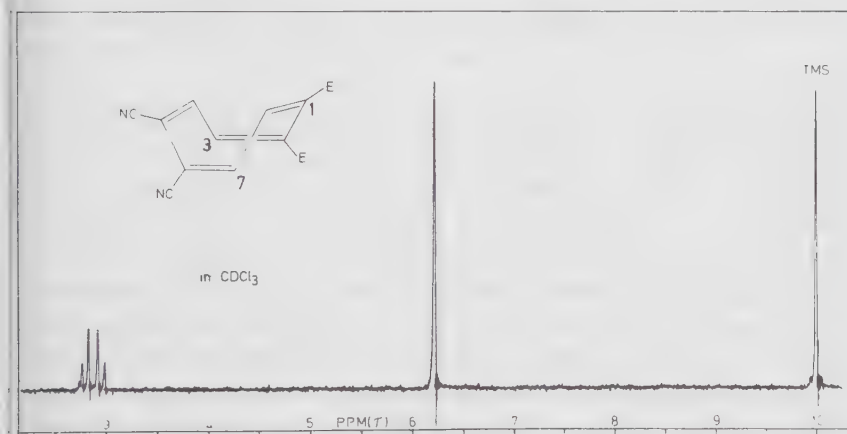
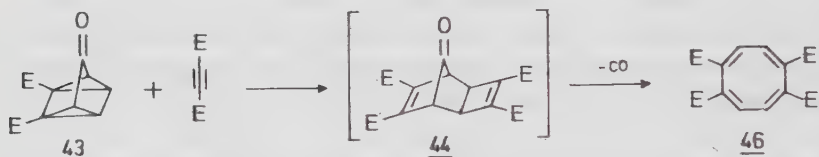


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von 192 (60 MHz); $\text{E} = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

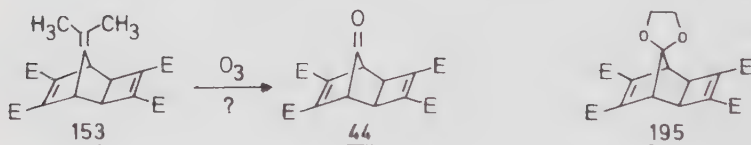
3-H, 4-H und 7-H, 8-H	$\tau = 2.82 \text{ und } 2.97 \text{ (AB, } J = 4.0 \text{ Hz)}$
OCH_3	$= 6.22 \text{ (s)}$

Im Bereich von -60°C bis $+160^\circ\text{C}$ sind ^1H -NMR-spektroskopisch keine bicyclischen Isomeren nachweisbar.

Unter den notwendigerweise schärferen Bedingungen der Umsetzung von 43 mit ADM (115°C; 72 h) läßt sich das 1:1-Addukt 44 nicht mehr fassen. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von RIVIER (44,75) wurde neben 30 % Phthalsäure-dimethylester ausschließlich das Decarbonylierungsprodukt 46 isoliert.



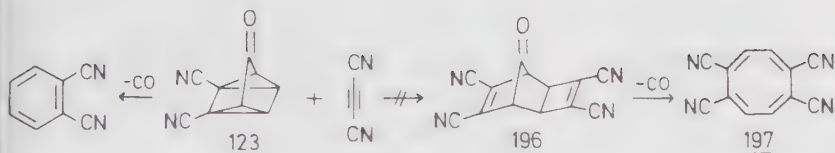
Eine unabhängige Synthese von 44 schien durch die partielle Ozonolyse von 153 bei -70°C möglich, da Ozon die exo-Methylen-Doppelbindung leichter angreifen sollte als die durch je zwei Estergruppen desaktivierten Vier- bzw. Fünfring-Doppelbindungen.



Mehrere Versuche mit 50 - 100 % der zur Spaltung einer Doppelbindung benötigten Ozonmenge ergaben jedoch nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches außer der etwa entsprechenden Menge Ausgangsprodukt 153 nur komplexe, nicht auftrennbare Substanzgemische. Das Keton 44 wird - wenn überhaupt - in so geringer Menge gebildet, daß es ¹H-NMR-spektroskopisch auch nach chromatographischer Anreicherung nicht nachgewiesen werden konnte^{*)}.

Am Beispiel des Diesters 43 wird deutlich, wie sehr die Thermolyse des Ausgangsmaterials zum entsprechenden Benzol-Derivat bei höheren Reaktionstemperaturen mit der Cycloaddition konkurriert. Beim Dicyanquadricyclanon 123 läßt sich eine Cycloaddi-

*) Nach RIVIER läßt sich 44 auch nicht aus dem gut zugänglichen Ketal 195 gewinnen (45).

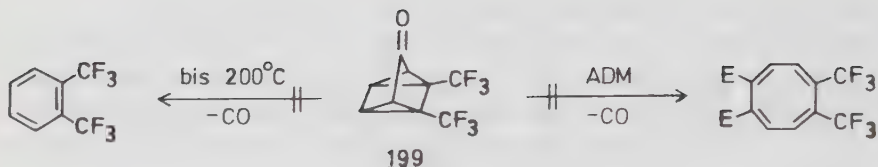


tion selbst mit Dicyanacetylen nicht mehr erreichen. Man isoliert lediglich Phthalodinitril (vgl. S. 32).

Die Darstellung von 197 durch Dehydratisierung des Tetraamids aus dem leicht zugänglichen Cyclooctatetraentetraester 46 gelang ebenfalls nicht. Bereits beim Stehenlassen der mit NH_3 gesättigten methanolischen Lösung von 46 verfärbte sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Bei der Aufarbeitung der vermutlich zu einem großen Teil höhermolekularen und äußerst schwerlöslichen Verbindungen ließ sich außer wenig Ausgangsprodukt 46 kein definiertes Produkt nachweisen.

Wie beim Dinitril 123 sind Cycloadditionen an den im Vergleich zum Diester 43 durch zwei zusätzliche Estergruppen für einen Angriff mit elektronenarmen Dienophilen noch stärker desaktivierten Tetraester 195 ebenfalls nicht möglich. Für die Umsetzung mit ADM wäre - auch ohne die Berücksichtigung der sterischen Behinderung eines 6/7-Angriffs - eine Reaktionstemperatur von $>130^\circ\text{C}$ erforderlich. Unter diesen Bedingungen entsteht vielmehr durch Thermolyse von 195 fast quantitativ Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester als einziges nachweisbares Produkt^{*)}.

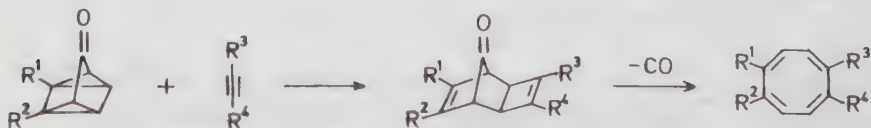




Im Gegensatz dazu war das Bistrifluormethylquadricyclanon 199 bei orientierenden Additionsversuchen mit ADM bis 200°C stabil (158).

6.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen für die Cycloadditionen an Quadricyclanone wie im Falle der carbocyclischen Quadricyclane und der Methylenquadricyclane einen exo-Angriff des Dienophils in 6/7-Stellung (vgl. Kap. 5). Dabei werden die Bindungen A angegriffen, die mit Ausnahme des Grundketon 118 auch bei der thermischen Belastung gebrochen werden (vgl. Kap. 4.1). Bei höheren Temperaturen führt die Addition genügend reaktiver Acetylen-Derivate unter Decarboxylierung der intermediär entstehenden tricyclischen Ketone direkt zu den entsprechenden Cyclooctatetraenen - allerdings bislang nur in der aus dem Reaktionsschema ersichtlichen Anordnung der Substituenten.



Einschränkende Faktoren für eine allgemeinere Anwendbarkeit dieser Reaktion als Zugang zu Cyclooctatetraen-Derivaten liegen in der begrenzten Zugänglichkeit und der thermischen Stabilität der benötigten Quadricyclanone (s. Kap. 4.1).

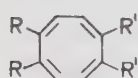
Elektronenziehende Substituenten am Tetracyclus vermindern die Chancen einer Cycloaddition stark, da einerseits wegen der Desaktivierung des Bishomodien-Systems höhere Reaktionstemperaturen erforderlich werden, andererseits aber die thermische Zersetzung der Ausgangsketone zu den entsprechenden Benzol-Derivaten zunehmende Bedeutung erlangt. Im Falle des Tetraesters 198 und der Dicyanverbindung 123 kann z.B. die Cycloaddition bereits nicht mehr mit der hier besonders leichten Thermolyse konkurrieren (vgl. Kap. 4.1). Im Gegensatz dazu ist das Bistrifluormethylquadricyclanon 199 selbst unter drastischen Bedingungen stabil (s.S. 72).

Cycloadditionen an das unsubstituierte Quadricyclanon 118 lieferten die besten Ergebnisse. Günstig ist hierbei im Vergleich zu den anderen untersuchten Quadricyclanonon sowohl die relativ hohe Reaktivität gegenüber dienophilen Partnern (keine Desaktivierung des Bishomodien-Systems durch elektronenziehende Gruppen), als auch die beträchtliche thermische Stabilität ($t_{1/2}$ = a. 8 h bei 130°C (118)), so daß auch höhere Reaktionstemperaturen angewendet werden können^{*)}. Die mit Acetylen-Derivaten in guten Ausbeuten zugänglichen mono- bzw. 1,2-disubstituierten cyclooctatetraen-Derivate lassen sich jedoch teilweise nach den bereits bekannten Verfahren - insbesondere durch Photoaddition der entsprechenden Acetylene an Benzol - mit geringerem Aufwand synthetisieren (so z.B. der Monoester (155a) und der Diester (153)). Wegen der ausgezeichneten Ausbeuten ist der zugegebenermaßen aufwendige Weg über das Quadricyclanon 118 jedoch in den Fällen durchaus interessant, in denen schwerer zugängliche Acetylen-Derivate zum Einsatz kommen (z.B. Dicyanacetylen oder HFB) und (oder) die Konkurrenzverfahren nur geringe Ausbeuten liefern^{**)}.

) Die bereits erwähnten Versuche zur Umsetzung von Quadricyclanonon mit relativ schwachen Dienophilen (s.S. 64) dürften somit lediglich beim Grundketon 118 Aussicht auf Erfolg haben.

*) Die Photoaddition von HFB an Benzol (Gasphase; 7 Tage) eignet sich z.B. wegen des geringen Umsatzes lediglich zur Darstellung kleiner Mengen 1,2-Bistrifluormethylcyclooctatetraen, das zudem aus einem Gemisch von mindestens acht Produkten gaschromatographisch isoliert werden muß (159).

Die ursprünglich an die Synthese der in 1,4,5,8-Position tetra-substituierten Cyclooctatetraen-Derivate - insbesondere an die



46 R = R' = E
192 R = E; R' = CN
197 R = R' = CN

Tetracyanverbindung 197 - geknüpfte Hoffnung auf eine Stabilisierung der bicyclischen Form erfüllte sich nicht. In den Protonenspektren findet

sich im Bereich von -60°C bis $+160^{\circ}\text{C}$ weder bei 46 noch bei 192 ein Hinweis auf bicyclische Isomere. Das dürfte auch für 197 gelten, das aus den bereits genannten Gründen nicht dargestellt werden konnte.

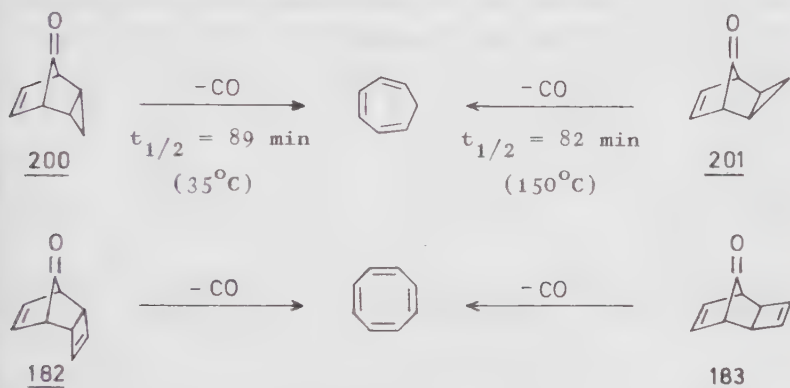
Über die Beeinflussung des Gleichgewichtes Monocyclus/Bicyclus bei Cyclooctatetraenen durch Substituenten ist nach wie vor nur wenig bekannt. Eine Analogie zu den Verhältnissen beim Cycloheptatrien-/Norcaradiengleichgewicht (vgl. Kap. 9.5) besteht nur insofern, als die Bicyclen jeweils durch Benzoannellierung oder den Klammereffekt einer zusätzlichen Brücke stabilisiert werden können (s.S. 62). Die bereits eingangs (Kap. 6.1) erwähnten neueren Arbeiten von PAQUETTE, WARRENER und ASKANI zeigen, daß darüberhinaus NMR-spektroskopisch meßbare Anteile der bicyclischen Form im Gleichgewicht nur beim Vorhandensein von mindestens vier vicinal angeordneten Substituenten auftreten, wofür in erster Linie sterische Wechselwirkungen verantwortlich gemacht werden^{*)}. Daß jedoch auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen dürften, zeigt sich daran, daß beim Octatrifluor-methylcyclooctatetraen im Gegensatz zum Octamethyl-Derivat kein Bicyclus nachweisbar ist.

Eine Isolierung der zunächst entstehenden tricyclischen Ketone ist wegen der leichten Decarbonylierung zu den entsprechenden Cyclooctatetraen-Derivaten nur in wenigen Fällen möglich. Günstige Bedingungen liegen vor allem bei den Additionen an das unsubstituierte Quadricyclanon 118 vor, zumal die solchermaßen

^{*)} Ein erstes Beispiel für die photochemische Isomerisierung eines Tetraphenylcyclooctatetraens zu einem 1:1-Gemisch aus Monocyclus und Bicyclus fanden WHITE et al. (160).

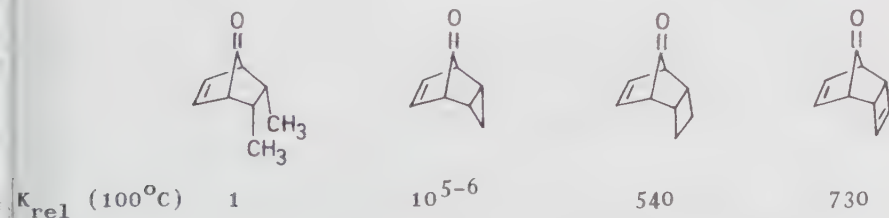
zugänglichen nur am Cyclobutenring substituierten tricyclischen Ketone thermisch relativ stabil sind.

Die leichte Decarbonylierung derartiger tricyclischer Ketone ist bekannt (101,102). Dabei erfolgt diese cheletrope Reaktion (103) wegen der anchimeren Beteiligung der Dreiring- bzw. Vierring-Bindung (102) besonders leicht bei den endo-Isomeren^{*)}, wie das Beispiel von 200 und 201 (104) eindrucksvoll zeigt.



Bei den analogen Vierring-Verbindungen 182 und 183 ist der Stabilitätsunterschied nicht so groß. Wenngleich bislang leider

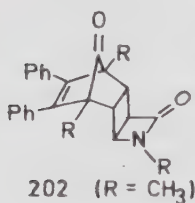
^{*)} Der Einfluß eines endo-ständigen Drei- bzw. Vierringes dokumentiert sich in den relativen Decarbonylierungs-Geschwindigkeiten der folgenden Verbindungen (162) (Spannungseffekte spielen demgegenüber keine so gravierende Rolle).



Eine vergleichbare Abstufung der Reaktivität zeigen auch die Untersuchungen der Stickstoff-Eliminierung aus analogen Verbindungen (165).

quantitative Angaben fehlen, weisen doch die zu Beginn dieses Kapitels dargestellten Daten eine höhere Stabilität des exo-Isomeren aus - entgegen der Annahme von SHECHTER (149).

Ungeklärt ist bislang die Frage, ob die Decarbonylierung von 182 und 183 unter gleichzeitigem Bruch der Cyclobuten- σ -Bindung erfolgt, oder ob zunächst Bicyclo[4.2.0]octatrien entsteht. Die erste Möglichkeit dürfte jedoch selbst im Falle des endo-Isomeren 182 wenig wahrscheinlich sein. Darauf deuten die Ergebnisse von WARRENER bei der Thermolyse von 202 (166), sowie von SCHIPPER bei der Solvolyse von 203 (167), bei der die

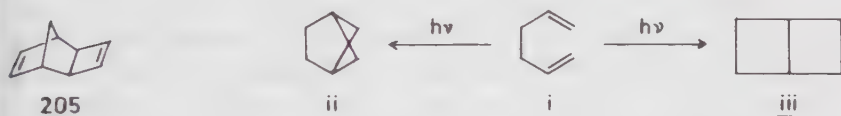


σ -Bindung des endo-Cyclobutenringes trotz einer beträchtlichen anchimeren Beteiligung bei der Ausbildung des Carbeniumions 204 im Endprodukt intakt bleibt.

REAKTIONEN DER 1:1-ADDUKTE

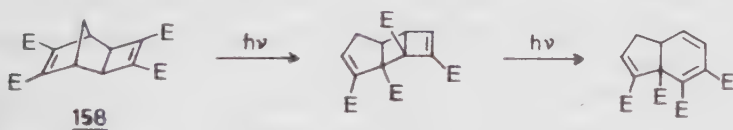
1. Photolyse des 9-Isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonadiens 153

In den geometrisch fixierten 1,5-Dienen des exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-Systems 205 ist eine direkte Überlappung der π -Orbitale nicht möglich. Deshalb können einige bei offenkettigen 1,5-Dienen beobachtbare lichtinduzierte Umwandlungen hier nicht auftreten - wie z.B. die gekreuzte Cycloaddition $\text{ii} \rightarrow \text{iii}$ (168) oder die parallele Cycloaddition $\text{i} \rightarrow \text{iii}$ (169).



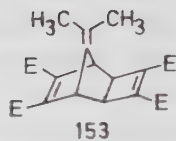
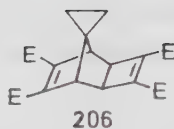
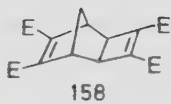
Dagegen haben aber durch Homolyse einer Bis-allylbindung initiierte C-Verschiebungen u.a. wegen der günstigen geometrischen Voraussetzungen gute Chancen.

Die von EBERBACH (130) bei der Photolyse solcher Tricyclen erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend am Beispiel des Tetraesters 158 exemplifiziert.



Die überraschend langwellige UV-Absorption der exo-Tricyclo-nonadiene geht auf "through bond"-Wechselwirkungen zwischen den beiden isolierten π -Chromophoren des Norbornen- bzw. Cyclobuten-Teil zurück. Photoelektronische Messungen am Grundsystem 205 haben dies bestätigt (170).

Durch die Einführung der Doppelbindung an C-9 waren für 153 keine gravierenden Einflüsse auf die UV-Absorptionseigenschaften im Vergleich zu 158 und 206 zu erwarten. Tatsächlich stimmen die Elektronenspektren von 153, 158 und 206 innerhalb der Meßfehler praktisch überein. Unterstellt man deshalb, daß analog



238 nm (sh, 9300)

265 nm (sh, 3030)

$\epsilon_{280} = 1500$

(Ethanol) (130)

238 nm (max, 9450)

265 nm (sh, 3110)

(Ethanol) (130)

$\epsilon_{265} = 3000$

$\epsilon_{280} = 1500$

(Acetonitril)

zu den Ergebnissen von EBERBACH für 158 bei der Belichtung von 153 im Primärschritt die hier trisallylische Bindung gebrochen wird^{*)}, so ergeben sich - ohne Berücksichtigung intermolekularer Prozesse - die in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionsmöglichkeiten. Das Diradikal 207 kann sich prinzipiell sowohl durch Dissoziation zu 209 und 210 als auch durch intramolekulare Rekombination zu 208, 211, 212, 213 und 214 stabilisieren. Welches dieser möglichen Rekombinationsprodukte bevorzugt gebildet werden sollte, kann nicht sicher vorausgesagt werden, da sich die elektronischen und sterischen Faktoren sowie die Ringspannungsdifferenzen dieser Verbindungen nicht mit genügender Genauigkeit abschätzen lassen. Plausibel ist insbesondere die Bildung von 212, d.h. die Verknüpfung der C-Atome, die radikalstabilisierende Gruppen tragen^{**)} .

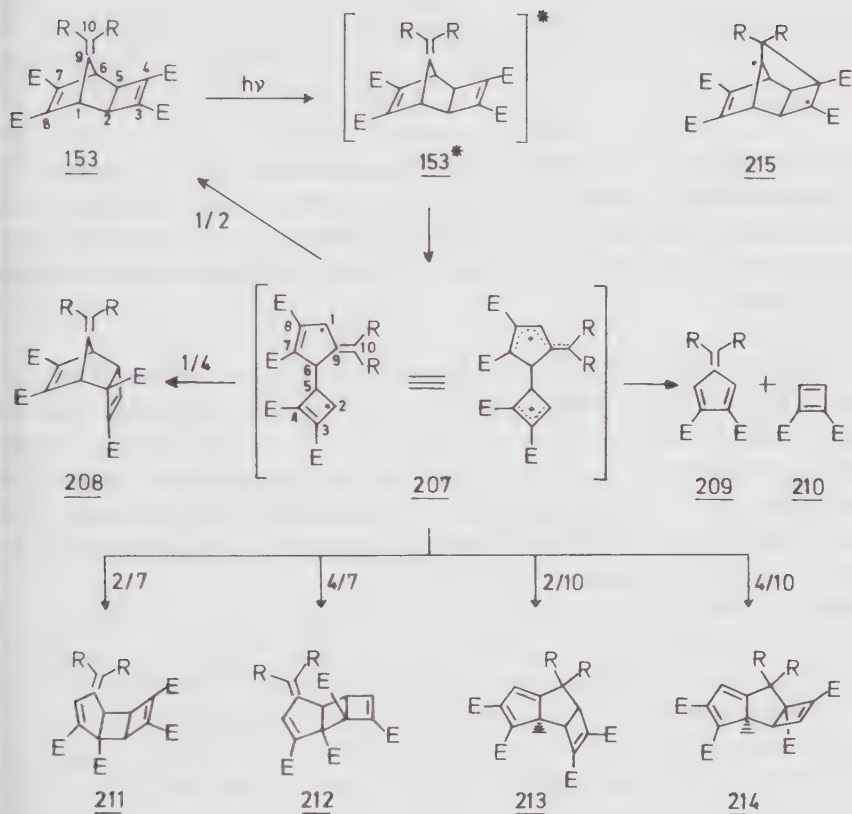
Eine zusätzliche Unsicherheit entsteht dadurch, daß hinsichtlich der Lichtstabilität der einzelnen potentiellen Produkte Bedenken berechtigt sind.

^{*)} Die Stabilisierung eines Allylradikals beträgt ca. 12 kcal/mol (171).

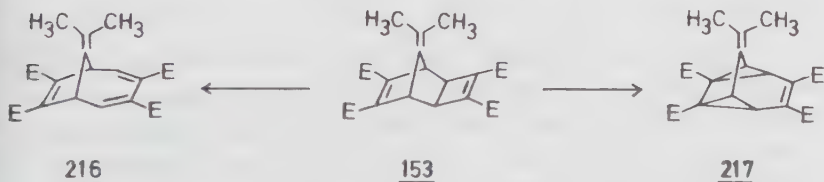
^{**)} In Übereinstimmung damit stehen ESR-Untersuchungen von SUSTMANN an Allylradikalen (172), wonach eine endständige Estergruppe die Spindichte des ungepaarten Elektrons an diesem C-Atom erhöht. Eine Estergruppe in 2-Stellung eines Allylradikals übt hingegen praktisch keinen Effekt aus. Die Stabilisierungsenergie eines Radikals durch eine Methyl estergruppe wird mit ca. 4 kcal/mol angegeben (173).

Schema 2:

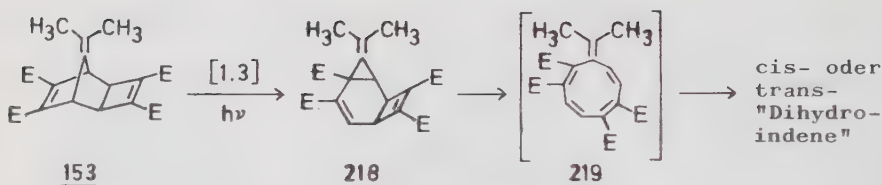
R = CH₃



Von vornherein nicht auszuschließen sind ferner Produkte der Ringöffnungsreaktion zu 216 (174), der zwar bislang noch



*) 214 könnte auch über das 1,4-Diradikal 215 unter Bruch der 1/2-Bindung entstehen.

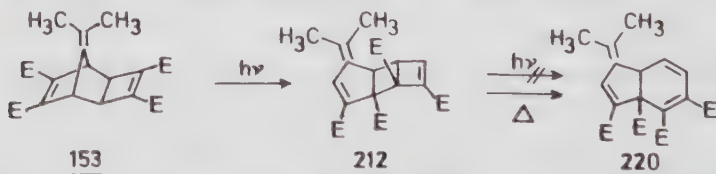


durch kein Beispiel belegten $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition zu 217 (175) und der photochemisch induzierten Allylverschiebung der Methylenbrücke zu 218 (vgl. z.B. (85)), die über das Nonafulven 219 zu einem Gemisch verschiedener cis- und (oder) trans-Dihydroindene führen könnte (176).

Wegen der relativ langwelligen UV-Absorption von 153 ist eine Anregung des Moleküls mit Licht der Wellenlänge >280 nm (Pyrex-filter) gewährleistet. Dabei ergeben sich bei direkter und sensibilisierter Bestrahlung unterschiedliche Ergebnisse.

Die direkte Photolyse in absolutem Acetonitril führt langsam zur Zersetzung der Substanz. Als einziges definiertes Produkt bildet sich nur wenig 212 (ca. 5 %).

Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute von 212 lassen sich jedoch bei der Verwendung von Triplett-Sensibilisatoren erheblich steigern. Bei der Sensibilisierung mit Aceton ($E_T = 80$ kcal/mol) oder Benzophenon ($E_T = 69$ kcal/mol) entsteht 212 bezogen auf umgesetztes 153 in bis zu ca. 50 %iger Ausbeute, wenn die Reaktion nach ca. 50 %igem Umsatz von 153 abgebrochen wird. Außer



212 war eine andere definierte Verbindung weder im Reaktionsgemisch noch in den bei der chromatographischen Aufarbeitung erhaltenen Fraktionen ^1H -NMR-spektroskopisch festzustellen. Auch analog EBERBACH (130)^{*)} erwartete Dimere und das Cyclobuten-Ringöffnungsprodukt 220 konnten ebensowenig nachgewiesen werden wie 216, 217 oder 218 (bzw. davon abgeleitete Folgeprodukte).

*) Bestrahlt wurden in etwa gleich konzentrierte Lösungen.

In dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, daß bei der thermolyse von 153 hingegen lediglich Produkte zu beobachten sind, die sich von dem durch 4/10-Verknüpfung entstehenden 214 ableiten (vgl. Kap. 7.2).

Die Isolierung von 212 aus dem Reaktionsgemisch, das außer nicht umgesetztem Ausgangsprodukt noch vermutlich höhermolekulare Produkte sowie nicht identifizierte Verbindungen enthält, erforderte mehrfach wiederholte präparative Schichtchromatographie an Kieselgel. Aus Methanol isoliert man farblose Kristalle 212 (bis zu 44 % Ausbeute).

Die Strukturzuordnung basiert auf den spektroskopischen Daten. Zusätzlich ist sie durch die thermische Isomerisierung 212 → 220 gesichert.

Im Protonenspektrum äußert sich der Verlust der Molekülsymmetrie beim Übergang 153 → 212 schon in der Nichtäquivalenz der vier Estersignale. Die Isopropylidengruppe in 212 bewirkt im Vergleich

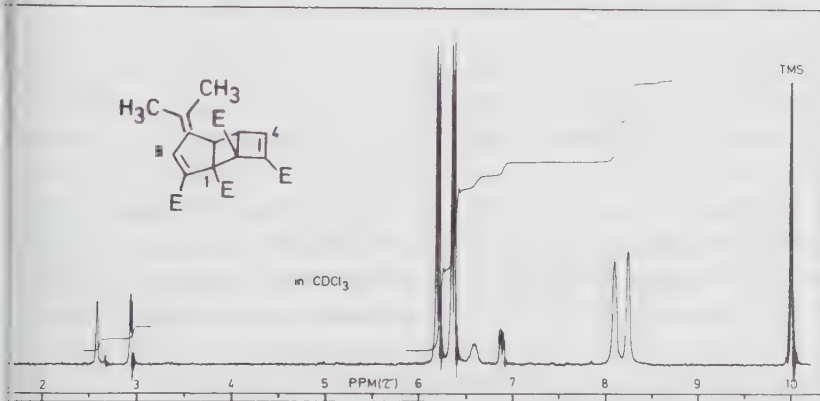
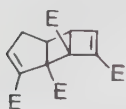


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von 212 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

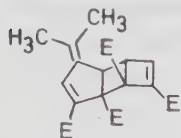
3-H	$\tau = 2.56$ (s)
4-H	$= 2.92$ (d, $J_{4,5} = 0.8$ Hz)
CH ₃	$= 6.18, 6.21, 6.34, 6.37$ (je s, 3H)
5-H	$= 6.57$ (m)
5-H	$= 6.87$ (dd, $J_{4,5} = 0.8$ Hz, $J_{5,6} = 1.8$ Hz)
CH ₃	$= 8.09$ (br. s, 3H), 8.23 (br. s, 3H)

zu 221 paramagnetische Verschiebungen der benachbarten Protonen 6-H und 8-H um 0.53 bzw. 0.54 ppm. Gleichzeitig werden die Kopplungsverhältnisse wesentlich vereinfacht. Die Vierring-Kopplung zwischen den Cyclobutanprotonen 5-H und 6-H von 1.8 Hz spricht für die trans-Stellung der beiden Protonen, da bei der cis-Anordnung ein Wert von ca. 5 Hz zu erwarten wäre. Auch die Kopplung zwischen den Cyclobutanprotonen 4-H und 5-H ist in gleicher Größenordnung von ca. 1 Hz an ähnlichen Beispielen belegt (177).

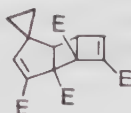


221 (130)

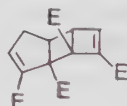
Im Elektronenspektrum zeigt 212 als Folge der Verlängerung des Acrylesterchromophors durch die Isopropylidengruppe ein im Vergleich zu 221 und 222 überraschend stark bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum.



212



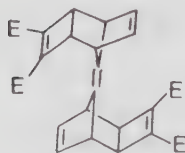
222



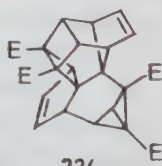
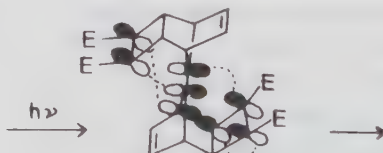
221

292 nm (max, 18500)	241 nm (max, 9500)	220 nm (max, 10800) *)
(Acetonitril)	(EtOH) (130)	(EtOH) (130)

Im Zusammenhang mit der Photolyse von 153 ist das Ergebnis der Belichtung von 223 bemerkenswert. Bei direkter Anregung ist die Spaltung der dreifach allylischen Bindung hier offenbar durch einen Nachbargruppeneffekt der zweiten Maleinesterdoppelbindung assistiert, die Reaktion zu 224 nach bisherigen Vorstellungen ein $[\pi_{2s} + \pi_{2a} + \pi_{2a} + \sigma_{2s}]$ -Prozeß (178).



223

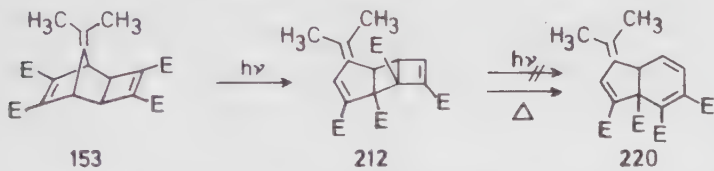


224

*) Vgl. dazu auch die UV-Daten von 220 und 228 (s.S. 85).

17.1.1. Thermolyse von 212

Das bei der Photolyse von 153 entgegen den Ergebnissen in analogen Systemen (130) nicht nachweisbare 220^{*)} entsteht hingegen bei thermischer Anregung von 212 in hoher Ausbeute (ca. 90 %).



Die Umwandlung 212 $\rightarrow$ 220 erfolgt in Perchlorbutadien bei 153°C mit einer Halbwertszeit von ca. 70 min. Der bei einem Vergleich der Halbwertszeiten auffällige Stabilitätsunterschied insbeson-



221: X = CH₂; $t_{1/2}$ = ca. 25 min (179)

222: X = Spiro; = ca. 65 min (179)

212: X = C=C(CH₃)₂; = ca. 70 min

jeweils bei 153°C

Der Unterschied zwischen 212 und 221 läßt sich durch elektronische Einflüsse nicht erklären, da diese im wesentlichen nur von der - in den obigen Beispielen jedoch gleichen - Substitution im Cyclobutenteil abhängen sollten. Entsprechend der ausführlichen Diskussion für 221 und 222 (179) dürfte auch die gegenüber 221 größere kinetische Stabilität von 212 in unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen begründet sein, vor allem darin, daß sich eine Methylgruppe an der exo-Methylenbindung und 5-H beim Übergang 212 $\rightarrow$ 220 im Endprodukt bis auf 1.8 Å nähern.

Die Struktur von 220 folgt aus den spektroskopischen Daten. Im Vergleich zur entsprechenden Methylenverbindung 225 sind im

^{*)} Ob dieser Unterschied auf einer Desaktivierung des angeregten 212 durch Rotation der Isopropylidengruppe beruht oder ob lediglich 220 im Photogleichgewicht mit 212 nicht nachgewiesen werden kann, muß offen bleiben, da die Photolyse von 220 bislang wegen der hohen Substanzverluste bei der Reinigung (vgl. exp. Teil) aussteht.

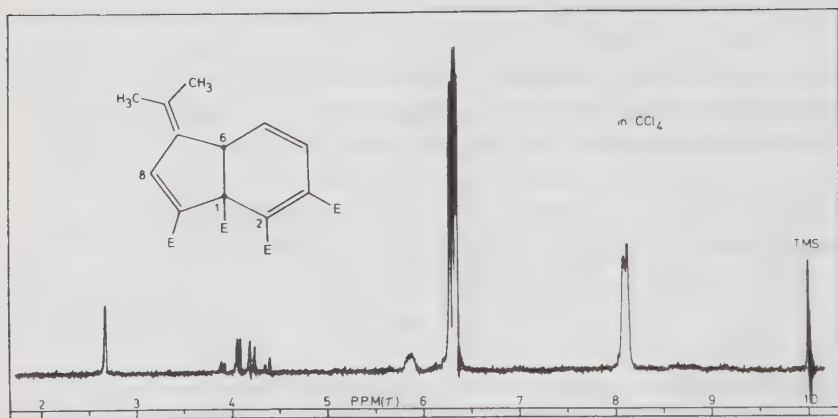
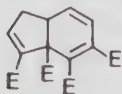


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum von 220 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

8-H	$\tau = 2.66$ (s)
4-H, 5-H	= 4.02 und 4.23 (AB, $J_{4,5} = 9.5$ Hz; zusätzliche Kopplung im A-Teil $J_{4,6} = 1.8$ Hz, im B-Teil $J_{5,6} = 2.8$ Hz)
6-H	= 5.86 (m)
OCH_3	= 6.28, 6.32, 6.34, 6.35 (je s, 3H)
CH_3	= 8.09 (br. s, 3H), 8.13 (br. s, 3H)

Protonenspektrum von 220 die Signale für 6-H und 8-H durch den Einfluß der Isopropylidengruppe um 0.69 bzw. 0.24 ppm paramagnetisch verschoben, während 4-H und 5-H um 0.40 bzw. 0.31 ppm hochfeldverschoben werden. Die cis-Verknüpfung der beiden Ringe ist bei Berücksichtigung der zu 220 führenden Reaktionsfolge plausibel. Zudem ist sie bei einigen analog hergestellten Derivaten gesichert, bei denen die 1-H, 6-H-Kopplung ca. 11.5 Hz beträgt. Bei trans-Dihydroindenen ist dagegen ein Wert von ca. 20 Hz zu erwarten (180).

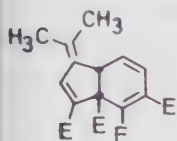


225 (179)

Interessant sind die relativ großen Unterschiede in den Kopplungskonstanten $J_{4,6}$ und $J_{5,6}$ zwischen 220 und 225 (220: $J_{4,6} = 1.8$ Hz, $J_{5,6} = 2.8$ Hz; 225: $J_{4,6} = 1.0$ Hz, $J_{5,6} = 5.5$ Hz).

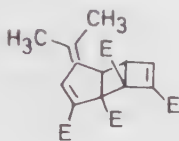
Dieser Effekt deutet auf eine erhebliche Veränderung der Geometrie von 220 im Vergleich zu 225 durch die Isopropyliden-gruppe hin - insbesondere als Folge der beträchtlichen sterischen Wechselwirkung zwischen 5-H und einer Methylgruppe an der exo-Methylenbindung.

Das Elektronenspektrum von 220 weist ebenfalls auf eine Verdrehung des Moleküls hin, da Vergleichssysteme wie z.B. 212 und 226 ein deutlich langwelligeres Absorptionsmaximum erwarten lassen. Die hohe Extinktion in 220 ist durch eine Überlagerung beider Teilchromophore zu erklären.



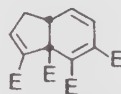
220

277.5 nm (max, 24000)
(Acetonitril)



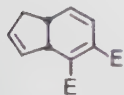
212

292 nm (max, 18500)
(Acetonitril)



225

285 nm (max, 3800)
(EtOH) (179)



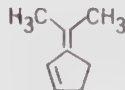
226

296 nm (max, 4950)
(EtOH) (179)



227

287 nm (max, 8150)
(Ether) (181)



228

246 nm (max, 13100)
(Cyclohexan) (182)

7.2. Thermolyse der 1:1-Addukte an exo-Methylenquadricyclane

Die Thermolyse der in Kapitel 5 beschriebenen 1:1-Addukte acetylenischer Dienophile an exo-Methylenquadricyclane - insbesondere des Isopropyliden-Derivats 153 - besaß im Hinblick auf die Strukturaufklärung des bereits erwähnten 1:2-Adduktes von 40 und ADM besondere Bedeutung (vgl. Kap. 8). Wenngleich es in keinem Fall gelang, definierte Thermolyseprodukte zu isolieren, so lassen doch die in Kapitel 8 zusammengefaßten Abfangprodukte mit Dienophilen das am Beispiel des besonders intensiv untersuchten Isopropyliden-Derivats 153 aufgestellte Reaktionsschema 3 als gesichert erscheinen. Dabei wird formal eine Cope-Umlagerung des C-10-9-1-2-3-4-Dien-Systems angenommen (Bruch der C-1/C-2-Bindung und Verknüpfung von C-4 und C-10), die zum Tricyclus 214A und nach Cyclobutenringöffnung zu 229A führt^{*)}. Unter Berücksichtigung thermisch erlaubter suprafacialer [1,5]-H-Verschiebungen im Cyclopentadienring lassen sich für 214A und 229A jeweils vier weitere Isomere formulieren, wobei offenbleibt, ob und wie weit die einzelnen Komponenten im Gleichgewicht vorhanden sind und auf welcher Stufe die Öffnung des Cyclobutenringes zum Bicyclus erfolgt.

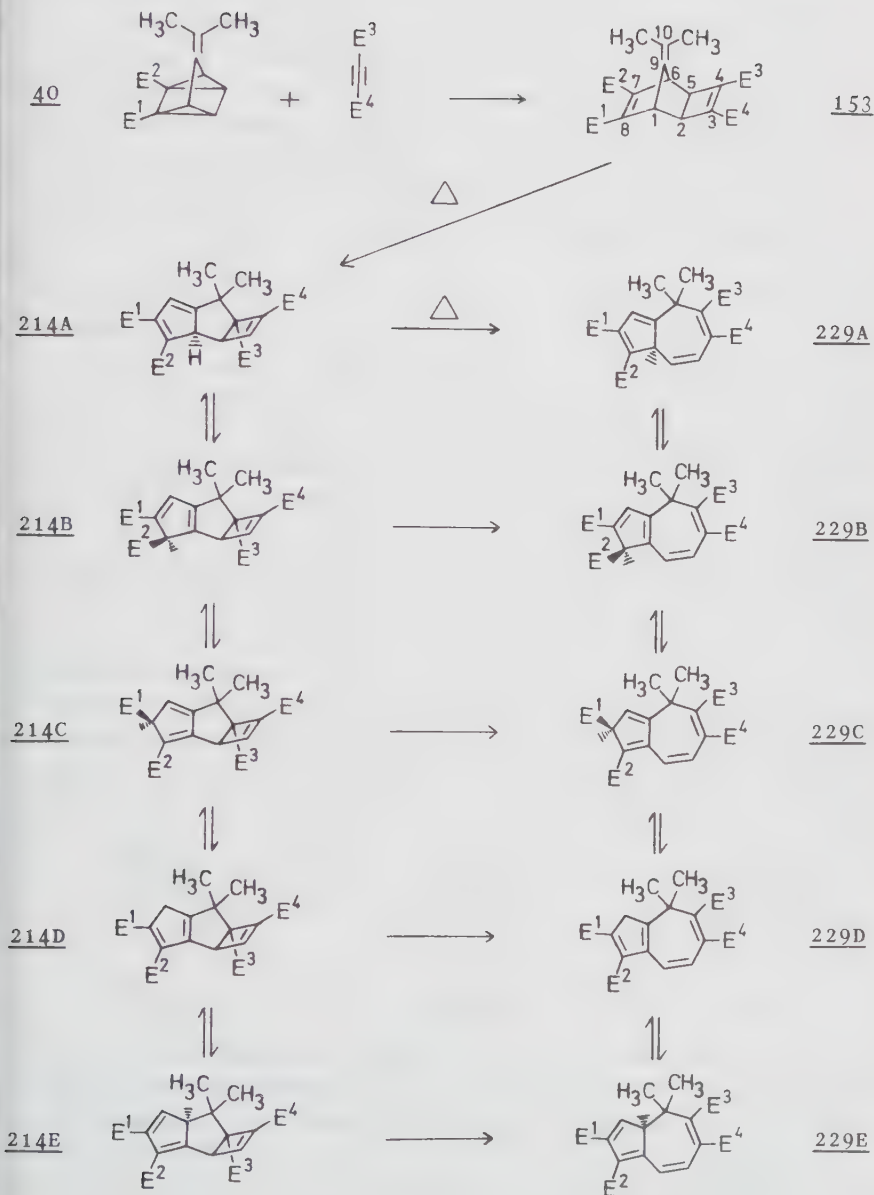
Derartige [1,5]-H-Verschiebungen verlaufen in Cyclopentadienen bereits bei Raumtemperatur (183,184). Demgegenüber dürften weitere unter Einbeziehung der Siebenringdoppelbindungen für 229A-E formal mögliche H-Verschiebungen wesentlich höhere Aktivierungsenergien erfordern. In Übereinstimmung damit ergab sich weder direkt noch bei den Abfangversuchen ein Hinweis auf derartige Produkte, so daß hier auf eine eingehendere Diskussion verzichtet werden kann.

Die thermische Labilität von 153 äußert sich bereits unter den Synthesebedingungen bei 70°C in der Bildung von Zersetzungs- und Folgeprodukten (s.S. 43 und Kap. 8). Beim Erhitzen von 153 auf 150°C (in Substanz oder in Lösung) tritt nach ca. 1 min eine intensive Rotviolett-Färbung auf. Nach ca. 10 min ist 153 völlig umgesetzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt ein Produktgemisch

*) Die Thermolyse der entsprechenden 1:1-Addukte an Quadricyclanone führt dagegen unter CO-Eliminierung zu Cyclooctatetraen-Derivaten (vgl. Kap. 6).

Schema 3:

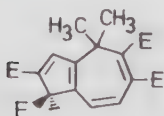
R = CH₃



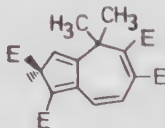
vor. Trotz der Überlagerung der Signale der einzelnen Komponenten und der dadurch bedingten großen Unsicherheit der Integration kann dem Rohspektrum aufgrund der Dubletts bei $\tau = 2.65$ bzw. 5.67 ($J = 1.5$ Hz) und eines AB-Systems bei $\tau = 2.91$ und 3.03 ($J_{AB} = \text{ca. } 11 - 12$ Hz) der Hinweis auf eine Hauptkomponente (229X; ca. 50 - 60 %) entnommen werden. Trennversuche durch "Sublimation" und Chromatographie an Kieselgel, Aluminiumoxid und Sephadex LH 20 verliefen in Bezug auf eine Reinigung von 229X enttäuschend, da 229X nicht stabil ist (langsame Polymerisation).

Immerhin gelang der Nachweis einer weiteren Komponente 229Y, die zu ca. 5 % bei der Thermolyse von 153 gebildet wird und im Vergleich zu 229X unter den Aufarbeitungsbedingungen stabiler ist. Dieser Stabilitätsunterschied kann zur Abtrennung vom Hauptprodukt 229X ausgenutzt werden, z.B. dadurch, daß man das Thermolysegemisch bei Raumtemperatur stehenläßt, bis 229X polymerisiert ist (mehrere Wochen) und die Polymeren durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 abtrennt.

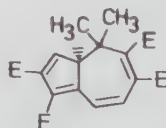
Dem Protonenspektrum des so als braunrotes Öl gewonnenen 229Y sind trotz einer erheblichen Verunreinigung durch nicht definierte Verbindungen (ca. 40 %) eindeutig die Signale für 229Y zu entnehmen. Der Vergleich dieses Spektrums mit dem des Thermolysegemisches aus 153 ermöglicht darüberhinaus auch die sichere Zuordnung der Methylgruppensignale für 229X. Angesichts der geringen und zudem verunreinigten Substanzmenge mußte auf weitere Untersuchungen von 229Y verzichtet werden.



229B



229C



229E

Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind für 229X und Y die Strukturen 229B, C^{*)} und E zu diskutieren, wobei die Unterscheidung 229X = 229B oder C^{*)} und 229Y = 229E wegen des beträchtlichen Unter-

*) Gegen 229C spricht die Annahme sowohl einer besseren Konjugation des π -Elektronensystems als auch einer geringeren Spannungsenergie in 229B.

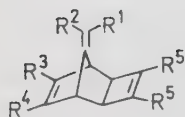
Tab. 5: ^1H -NMR-Daten (τ) für 229X und 229Y (in CCl_4)

<u>229X</u>	<u>229Y</u>
2.65 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)	2.58 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)
2.91 und 3.03 (AB, $J_{\text{AB}} = 11 - 12 \text{ Hz}$, 2H)	2.86 und 3.0 (AB, $J_{\text{AB}} = 11 - 12 \text{ Hz}$, 2H)
5.67 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)	6.19 (br. s, OCH_3 , 12H)
6.23 (br. s, OCH_3 , 12H)	6.47 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)
8.64 (s, CH_3 , 3H)	8.74 (s, CH_3 , 6H)
8.84 (s, CH_3 , 3H)	

schiedes (0.8 ppm) in den chemischen Verschiebungen des Dubletts bei hohem Feld plausibel erscheint. (229X: $\tau = 5.67$; bisallylisches Proton, geminale Estergruppe; 229Y: $\tau = 6.47$; bisallylisches Proton). Die Kopplungskonstanten von 1.5 und 11 - 12 Hz stehen in Einklang mit den jeweiligen Strukturelementen (55). Diese Zuordnung erklärt auch zwanglos die Beobachtung, daß 229Y (wegen der geringeren Acidität) im Gegensatz zu 229X an basischem Aluminiumoxid (desaktiviert mit 6 % Wasser) chromatographiert werden kann.

Der Nachweis der tricyclischen Komponenten 214 gelang nur indirekt durch Abfangprodukte bei 70°C . Nach einer systematischen ^1H -NMR-Untersuchung führt die Thermolyse von 153 bei relativ tiefer Temperatur ($70 - 90^\circ\text{C}$) langsam zu sehr komplexen Reaktionsgemischen. Unter Cyclobutenringöffnung der darin wahrscheinlich auch enthaltenen Tricyclen 214 resultiert bei höherer Temperatur das beschriebene Reaktionsgemisch mit den Bicyclen 229X und Y.

Der in Schema 3 formulierte Mechanismus wird durch die Thermolyse analoger 1:1-Addukte bestätigt - vor allem indirekt durch die Abfangversuche (vgl. Kap 8). Die an diese Versuche geknüpften Erwartungen für einen direkten eindeutigen Nachweis eines der möglichen Thermolyseprodukte wurden indes nur zum Teil erfüllt. Die wesentlichsten Ergebnisse seien kurz zusammengefaßt:

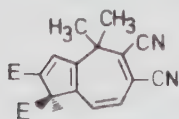


	<u>41</u>	<u>153</u>	<u>155</u>	<u>156</u>	<u>164</u>	<u>159</u>	<u>160</u>	<u>169</u>	<u>170</u>
R ¹	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
R ²	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
R ³	E	E	E	E	E	E	E	E	H
R ⁴	E	E	E	E	H	H	H	E	H
R ⁵	E	E	CN	CF ₃	E	CN	CF ₃	CN	CN

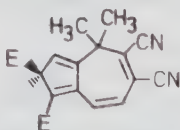
41 ist wesentlich stabiler als 153. Im Gegensatz zu 153 erfolgt bei 130 - 150°C nur eine langsame Zersetzung, ohne daß eine definierte Verbindung nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht werden konnte. Mit ADM oder Dicyanacetylen ließ sich kein Abfrangprodukt fassen.

Die Thermolyse der Dicyanverbindung 155 erfordert im Vergleich zu 153 etwas schärfere Bedingungen. Bemerkenswert ist die relativ "einheitliche" Reaktion zu den Isomeren 230X und Y im Verhältnis von ca. 55 : 45 unter Bildung von ca. 10 % undefinierten Produkten. Die ¹H-NMR-Kontrolle (130°C; Perchlorbutadien) beweist, daß 230X schneller entsteht. Nach ca. 45 min ist das Gleichgewicht erreicht. Weiteres Erhitzen führt zu keiner Änderung mehr. Die Isolierung einer Komponente durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

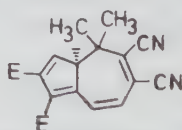
Entsprechend der Diskussion für 229X und Y sind aufgrund der ¹H-NMR-Daten für 230X bzw. Y die Strukturen 230B und C^{*)} bzw. E wahrscheinlich. Der Reaktionsverlauf ergibt sich gemäß Schema 3 (s.S. 87) unter Berücksichtigung der Cyansubstituenten anstelle der Ester E³ und E⁴.



230B



230C



230E

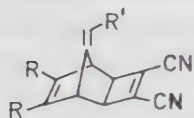
*) Vgl. die Fußnote auf S. 88

Tab. 6: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (τ) von 230X und 230Y (Perchlorbutadien)

<u>230X</u>	<u>230Y</u>
2.67 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$)	3.00 (s, $b_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 1H)
2.75 und 3.33 (AB, $J_{AB} = 11 \text{ Hz}$, 2H)	2.08 und 3.67 (AB, $J_{AB} = \text{ca. } 12 \text{ Hz}$, 2H)
5.60 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)	ca. 6.15 - 6.4 1H durch Ester-signale u.a. von <u>230X</u> verdeckt
6.23 (s, OCH_3 , 3H)	5.90 (s, OCH_3 , 3H)
6.35 (s, OCH_3 , 3H)	5.97 (s, OCH_3 , 3H)
8.6 - 8.7 (CH_3)	8.6 - 8.7 (CH_3)

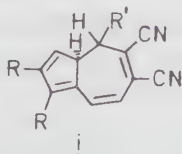
Die Isomerisierung des am Cyclobutenring trifluormethyl-substituierten Derivats 156 erfolgt erst bei ca. 180°C und führt zu einem komplexen Gemisch, das nicht getrennt werden konnte. Für 159, 160 und 164 wird eine mit den voranstehenden Ergebnissen vergleichbare Abstufung der Stabilität festgestellt. Infolge der Unsymmetrie sind hier im Gegensatz zu 153, 155 und 150 bei Bruch der C-1'C-2- oder der C-5'C-6-Bindung verschiedene Produkte zu erwarten. Die Abfangversuche bestätigen jedoch erwartungsgemäß einen zumindest überwiegenden Bruch der C-1'C-2-Bindung. Auf Trennversuche der uneinheitlichen Reaktionsgemische wurde verzichtet.

Die Thermolyse von 169 und 170 schien deshalb aufschlußreich, weil hier durch Oxidation der gemäß Schema 3 zu erwartenden Dihydroazulene i die Azulene 231 und 232 entstehen sollten.



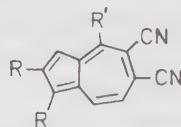
169

170



$R = \text{E}; R' = \text{CH}_3$

$R = R' = \text{H}$



231

232

In Anbetracht der relativ aufwendigen Synthese der Ausgangsprodukte und der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen war lediglich ein orientierender Versuch mit 169 möglich. Dabei führte die Thermolyse von 169 bei 140°C und die anschließende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon zu einem blauen Reaktionsgemisch, aus dem sich jedoch keine ¹H-NMR-spektroskopisch identifizierbare Verbindung isolieren ließ^{*)}. Dennoch macht das qualitative Elektronenspektrum der durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 abgetrennten blauen Zone die Bildung von 231 insbesondere wegen der Maxima bei 580 (schwach), 308 (sehr intensiv) und 300 nm (sh, intensiv) sehr wahrscheinlich.

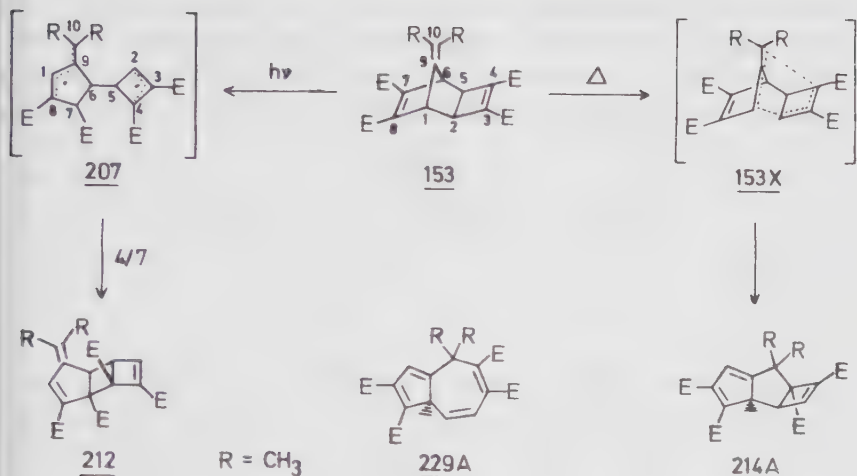
Weitere Umsetzungen wurden zurückgestellt, nachdem sie ihre Bedeutung für die Absicherung des Thermolysemechanismus und damit der Struktur der in Kapitel 8 beschriebenen 1:2-Addukte durch die röntgenographische Bestätigung der Strukturen von 243 und 255 verloren hatten.

7.2.1. Diskussion

Der Thermolyseverlauf der 1:1-Addukte verdient insbesondere im Vergleich mit der Photolyse Beachtung. Bei der Belichtung von 153 wird als einziges isolierbares Produkt 212 gefunden, das über die Radikalzwischenstufe 207 unter C-4/C-7-Verknüpfung gebildet wird (s. Schema 2; S. 79). Der hohe Anteil (ca. 60 %) undefinierter Produkte berechtigt jedoch Zweifel hinsichtlich der Ausschließlichkeit dieses Stabilisierungsweges.

Im Gegensatz dazu sind bei der Thermolyse von 153 ausschließlich Produkte der Cope-Umlagerung des C-10-9-1-2-3-4-Dien-Systems identifizierbar (vgl. Schema 3; S. 87). Für die Beant-

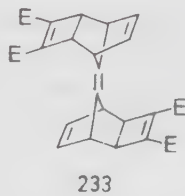
*) Zu Beispielen derartiger nicht oder nur mit geringen Ausbeuten ablaufenden Oxidationen von Dihydroazulen vgl. (84a, 185).



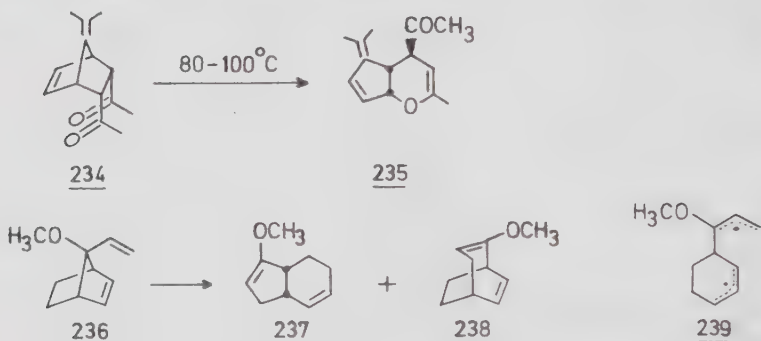
wortung der Frage, ob es sich hierbei um eine Synchron- oder eine Radikalreaktion handelt und ob auch andere Mechanismen eine Rolle spielen^{*)}, ist eine Erklärung für das Auftreten des erheblichen Anteils an nicht identifizierten (wahrscheinlich höhermolekularen) Produkten (ca. 40 %) von entscheidender Bedeutung. Plausibel scheint, daß es sich hierbei um Folgeprodukte der Isomeren 214 bzw. 229 handelt, daß mithin der Primärschritt der Thermolyse zu 214A praktisch quantitativ verläuft. Diese Annahme wird sowohl durch die bei den Trennversuchen beobachtete Instabilität der "Dihydro"azulene 229 gestützt als auch durch den fast "einheitlichen" Verlauf (ca. 90 %) der Thermolyse von 155. Die hohe Selektivität ist - zumindest in diesem Fall - ein Argument für eine Synchronreaktion, zumal in 153 ein Übergangszustand 153X sterisch durchaus möglich sein sollte (der C-4/C-10-Abstand in 153 beträgt ca. 3.4 Å^{**)} .

*) Zu einer ausführlichen mechanistischen Diskussion der Cope-Umlagerung siehe (186).

**) In guter Übereinstimmung damit steht der röntgenographisch bestimmte Abstand von jeweils 3.08 Å zwischen den Zentren der zentralen C=C-Doppelbindung und den Cyclobutenring-Doppelbindungen in 233 (178).

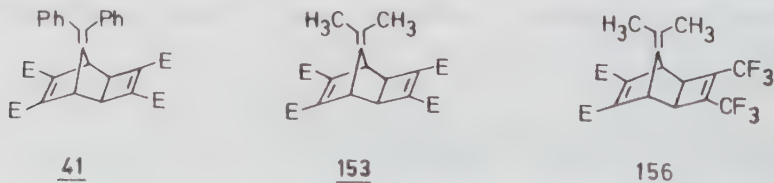


Reaktionen mit vergleichbaren sterischen Voraussetzungen sind z.B. für 234 (187) und 236 (188) bekannt. Im Falle von 236 wird allerdings wegen des hohen Anteils an 238 (37 %) für die Bildung von 237 ein Radikalmechanismus über 239 favorisiert.



Das Primärprodukt der Thermolyse 214A kann auch über die Diradikalzwischenstufe 207 durch eine C-4/C-10-Verknüpfung erklärt werden, wobei jedoch die Selektivität überrascht. Das in diesem Fall gleichfalls mögliche - unter den Thermolysebedingungen stabile - 212 konnte auch nach chromatographischer Anreicherung nicht im Thermolysegemisch nachgewiesen werden.

Der Einfluß der Substituenten an C-10, C-3 und C-4 auf die thermische Stabilität der 1:1-Addukte zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich von 41 (langsame Zersetzung ab ca. 130°C), 153 (langsame Thermolyse bei 70°C; schnelle Isomerisierung $\geq 120^\circ\text{C}$) und 156 (stabil bis ca. 150°C; schnelle Isomerisierung oberhalb 180°C).



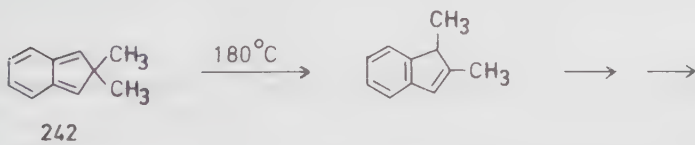
Die höhere Stabilität von 41 im Vergleich zu 153 scheint plausibel, da für die Reaktion analog 153 $\rightarrow$ 214A eine höhere

Aktivierungsenergie anzunehmen ist - sowohl wegen der sterischen Behinderung einer C-4/C-10-Verknüpfung, als auch wegen der Absenkung der Grundzustandsenergie durch die Phenylsubstituenten an C-10. Daß darüberhinaus eine Cope-Umlagerung in 41 wegen der Aufhebung der Konjugation der Phenylgruppen mit der C=C-Doppelbindung ungünstig sein sollte, zeigt das Beispiel der praktisch irreversiblen Reaktion 240 $\rightarrow$ 241 (189).



Auf die höhere Stabilität trifluormethylsubstituierter Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Ester-Derivaten wurde bereits hingewiesen (vgl. z.B. Kap. 3.1). Zusätzlich sollte die in 156 höhere sterische Hinderung einer C-4/C-10-Verknüpfung für den Unterschied zwischen 153 und 156 verantwortlich sein.

Noch ungeklärt ist die bei den Thermolysen fast durchweg beobachtete starke Rotviolett-Färbung, die möglicherweise durch eine partielle sigmatrope Methylgruppen-Verschiebung und nachfolgende Oxidation zu Azulen-Derivaten erklärt werden kann^{*)}. Eine unter relativ milden Bedingungen thermisch verlaufende sigmatrope [1,5]-Methyl-Verschiebung wurde z.B. beim Isoinden 242 beobachtet (190).

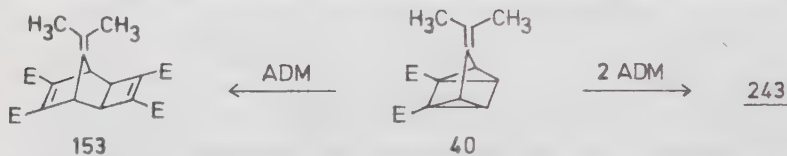


*) In diesem Sinn könnten auch die sehr intensitätsschwachen Maxima in den (qualitativen) Elektronenspektren (Acetonitril) der rotvioletten Thermolyse-Gemische von 153 ($\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$) und 155 ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) gedeutet werden.

8. BISADDUKTE AUSGEHEND VON EXO-METHYLENQUADRICYCLANEN

8.1. Vorbemerkung

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß RIVIER (45) bei der Umsetzung von 40 mit ADM statt des aufgrund zahlreicher Analogien zu erwartenden 1:1-Adduktes 153 praktisch quantitativ ein 1:2-Addukt 243 erhielt. Dieser Befund schien auf einen bislang



bei carbo- und heterocyclischen Quadricyclanen nicht beobachteten Additionsmechanismus hinzuweisen (vgl. Kap. 5). Die in dieser Hinsicht besonders interessierende Struktur von 243 ließ sich jedoch aus den UV-, IR-, ^1H -NMR- und MS-Daten sowie ersten Umsetzungsprodukten nicht ableiten (32,45).

Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ (MG = 532.5). Im IR-Spektrum sind Absorptionsbanden für $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1570 und 1620 cm^{-1} zu erkennen. Das UV-Spektrum in Acetonitril zeigt ein Maximum bei 332 nm ($\epsilon = 5200$). Im Protonenspektrum (s. Abb. 20) bilden die nur vorhandenen vier Gerüstprotonen ein AB-System ($J = 7.0$ Hz) und zwei Dubletts ($J = 2.0$ Hz). Die Unsymmetrie der Verbindung erweist sich in den sechs verschiedenen Estersignalen (in C_6D_6).

Für die Aufklärung der Struktur 243 bestanden folgende Möglichkeiten^{*)}:

1) Chemische Umwandlungen mit 243

^{*)} Eine Röntgenstrukturanalyse bot sich an. Hierfür konnte allerdings erst nach Abschluß des hier anhand chemischer bzw. spektroskopischer Informationen geführten Strukturbeweises ein Interessent gewonnen werden. Es sei schon an dieser Stelle vermerkt, daß die an 243 und 255 durchgeführten Analysen die im folgenden abgeleitete Zuordnung bestätigten.

- (2) Ermittlung zusätzlicher spektroskopischer Daten für 243 und die Umsetzungsprodukte (z.B. aus ^{13}C -NMR- und hochauflösenden ^1H -NMR-Spektren).
- (3) Synthese analoger 1:2-Addukte durch Variation der eingesetzten Quadricyclane und Dienophile mit dem besonderen Ziel, durch die Erhöhung der Protonenzahl im Molekül aussagekräftigere Protonenspektren zu erhalten.
- (4) Aufklärung des Reaktionsweges zum Bisaddukt durch den Nachweis evtl. auftretender Zwischen- und Nebenprodukte.

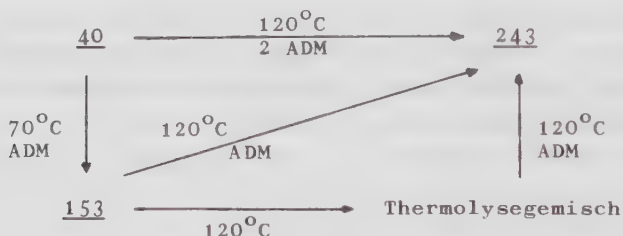
Wegen der bereits vor Beginn dieser Arbeit durchgeführten Versuche (32,45) schienen zunächst allenfalls die Wege 1, 2 und 3 eine gewisse Aussicht auf Erfolg zu bieten - Weg 4 hingegen aussichtslos zu sein, was vor allem die Vielzahl der im folgenden und in Kapitel 9 beschriebenen Umsetzungen erklärt. Bereits hier sei jedoch schon darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse aller vier Wege zur Aufklärung der Struktur des Bisadduktes 243 beitrugen und daß im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme Weg 4 dabei die wesentlichsten Argumente lieferte.

8.2. Umsetzung von 40 mit zwei Mol Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM)

Im Gegensatz zu den Angaben von RIVIER (32,45), der das Bisaddukt 243 fast quantitativ kristallin erhalten haben will, wurden unter mehrfach variierten Bedingungen (auch unter den von RIVIER beschriebenen) bei Temperaturen $>110^{\circ}\text{C}$ stets Gemische erhalten, die 243 nur in Ausbeuten bis zu ca. 65 % enthielten. Die besten Resultate ergaben kleinere Ansätze (1 - 2 g Quadricyclan, ca. 4-facher ADM-Überschuß, 130°C , ca. 2.5 h Umsetzungsdauer). Außer wenig undefinierten Verbindungen weist das Protonenspektrum im dunkelbraunen Reaktionsgemisch ca. 65 % 243 aus neben wahrscheinlich weiteren isomeren 1:2-Addukten.

Längeres Erhitzen führt zu keiner wesentlichen Veränderung des Produktgemisches. Nach Zusatz von wenig Methanol kristallisiert 243 zu 50 - 55 % in großen farblosen Kristallen. Die in der Mutterlauge verbleibenden Komponenten konnten nicht isoliert werden.

Wesentliche neue Informationen für die Strukturzuordnung lieferten das ^{13}C -NMR-Spektrum von 243 und die zum Nachweis eventueller Zwischenprodukte durchgeführte systematische ^1H -NMR-Kontrolle der Reaktion von 40 mit ADM bei Temperaturen $<100^\circ\text{C}$, die zu der bereits in Kapitel 5 beschriebenen Isolierung des lange vergeblich gesuchten 1:1-Adduktes 153 führte. Daß es sich bei 153 um eine Zwischenstufe bei der Bildung des Bisadduktes 243 handelt und letzteres das Abfangprodukt eines der bei der Thermolyse von 153 entstehenden Tautomeren ist (s. Schema 3; S. 87), stellten die nachstehend zusammengefaßten Umsetzungen sicher.



Unabhängig davon, ob das Quadricyclan 40, das 1:1-Addukt 153 oder das aus 153 resultierende Thermolysengemisch (vgl. Kap. 7.2) bei 120 - 130°C mit ADM umgesetzt wurden, entstand das Bisaddukt 243 in stets etwa gleicher Ausbeute bei innerhalb der Fehlergrenzen der ^1H -NMR-Kontrolle konstanten Produktverhältnissen der Nebenkompenten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum beweist für das Grundgerüst in 243 drei $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen (sechs sp^2 -hybridisierte C-Atome). Aus der Multiplizität der Signale folgt, daß zwei olefinische C-Atome je ein Proton tragen - wie es auch schon aus dem Protonenspektrum hervorgeht (s. Abb. 20). Von den gesättigten C-Atomen liegen zwei tertiär und vier quartär vor. Aufgrund der chemischen Verschiebungen der drei quartären C-Atome bei $\delta = 53.0, 40.0$ und 19.9 (relativ zu TMS) ist das Vorliegen eines Dreiringes

im Molekül wahrscheinlich.

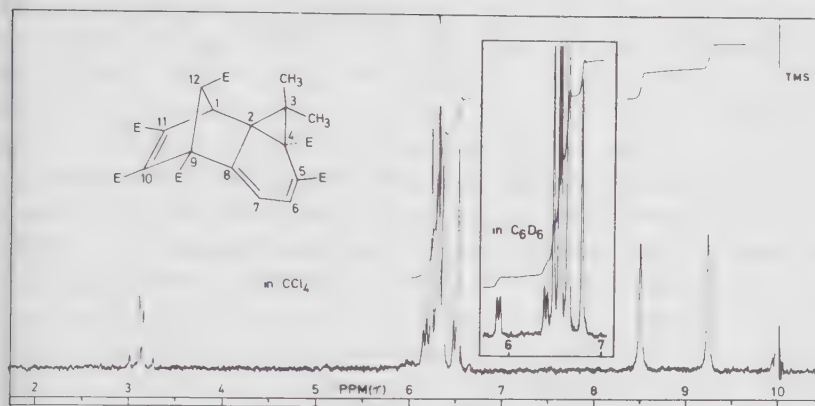


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum von 243 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

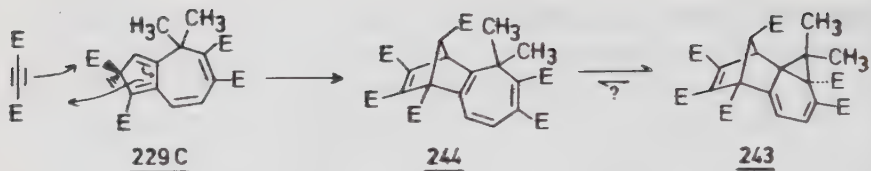
6-H, 7-H	$\tau = 3.07$ und 3.21 (AB, $J_{6,7} = 7.0$ Hz)
1-H	$= 6.18$ (d, $J_{1,12} = 2.0$ Hz)
12-H	$= 6.49$ (d, $J_{1,12} = 2.0$ Hz)
OCH_3	$= 6.21$ (s, 3H), 6.31 (s, 3H), 6.33 (s, 3H), 6.37 (s, 6H), 6.53 (s, 3H)
CH_3	$= 8.50$ (s, 3H), 9.24 (s, 3H)

Der Abgleich der ausgehend von den Tautomeren 229A-E^{*)} des Thermolysegemisches aus 153 (s. Schema 3; S. 87) möglichen ADM-Addukte mit den spektroskopischen Daten (insbesondere den ^{13}C - und ^1H -NMR-Werten) zeigt, daß nur die Struktur 243 den Erfordernissen entspricht.

243 könnte durch die thermisch symmetrieerlaubte Homo $[8+2]$ -



*) Die tricyclischen Komponenten 214 sind unter den angewandten Bedingungen ($\geq 120^\circ\text{C}$) nicht stabil, so daß entsprechende Ad-
dukte hier nicht in Betracht zu ziehen sind (vgl. dazu 245).



Addition (11) von ADM an 229C gebildet werden. Plausibler ist indes eine $[4+2]$ -Addition an 229C zum Cycloheptatrien 244, das sich zum hier stabileren Norcaradien 243 isomerisiert^{*)}.

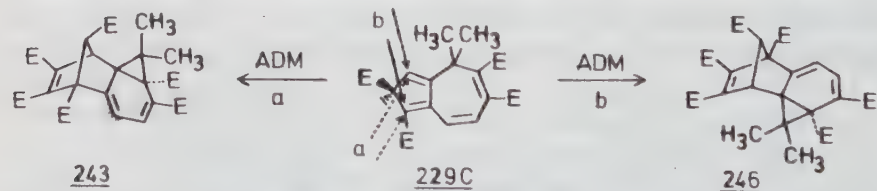
Im Bereich -60°C bis $+170^{\circ}\text{C}$ ist das Protonenspektrum von 243 temperaturunabhängig - die Cycloheptatrienform nicht nachweisbar. In guter Übereinstimmung damit zeigen Modellbetrachtungen, daß 244 im Vergleich zu 243 stärker gespannt sein dürfte.

Die Favorisierung der Reaktionsfolge 229C $\rightarrow$ 244 $\rightarrow$ 243 wird vor allem auch durch die Thermolyse 245 $\rightarrow$ 243 gestützt, bei der das in diesem Fall notwendigerweise zuerst entstehende Cycloheptatrien 244 ebenfalls nicht nachgewiesen werden kann (vgl. S. 103).

Zur Erklärung des Elektronenspektrums von 243 ($\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5200$) in CH_3CN) kann eine homokonjugative Beteiligung der Norbornendoppelbindung angenommen werden.

Zwei Konfigurationsprobleme lassen sich aufgrund der Daten von 243 allein nicht entscheiden: die Stellung des Esters an C-12 und die Stereochemie am Dreiring.

Die Anordnung des C-12-Esters in 243 folgt unter Beachtung der "Regel von der sterischen Additionslenkung" bei Diels-Alder-



*) Bekanntlich können Cycloheptatriene bei geeigneter Substitution ganz oder teilweise in der Norcaradienform vorliegen, die zudem durch Spannungseffekte begünstigt werden kann. Zu einer ausführlichen Diskussion vgl. Kapitel 9.5.

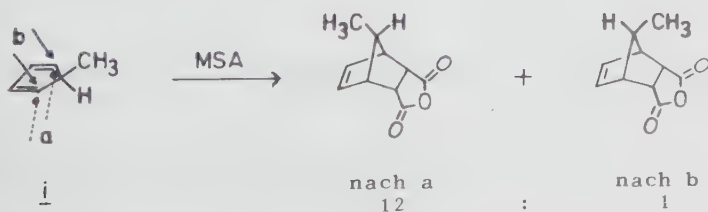
Reaktionen (191) gemäß einem Angriff des Dienophils von der a-Seite zwanglos, da eine Addition von der b-Seite zu 246 sterisch sehr unwahrscheinlich ist^{*)}. Während damit übereinstimmend die Stereochemie an C-12 und auch die Zuordnung von 1-H und 12-H in 243 durch den Vergleich mit analogen 1:2-Addukten bzw. den daraus abgeleiteten Umsetzungsprodukten eindeutig geklärt werden konnte (vgl. im folgenden die entsprechenden Hinweise bei den jeweiligen Verbindungen), blieb die Anordnung des Dreiringes offen. Die zunächst rein spekulative Festlegung wurde später - wie auch die Gesamtstruktur - durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (192).

Über die Nebenprodukte der Umsetzung von 40 mit ADM bei 120 - 130°C sind keine eindeutigen Aussagen möglich, da eine Auftrennung des Reaktionsgemisches nicht gelang.

Mehr Erfolg brachte in dieser Hinsicht die Analyse des Produktgemisches der Reaktion von 40 mit ADM bei 70°C, die das 1:1-Addukt 153 (ca. 50 %) als Hauptprodukt liefert (s.S. 43). Auch unter diesen milden Bedingungen entsteht das Bisaddukt 243 (ca. 10 %) neben den beiden isomeren Produkten 245 (ca. 10 %) und 247 (ca. 7 %) sowie weiteren nicht definierten Verbindungen. Die sehr aufwendige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Kieselgel ergab schließlich 245 in 3 %iger Ausbeute als farblose Kristalle vom Schmp. 128-129°C.

Analyse und Massenspektrum sichern für 245 die gleiche Summenformel wie für 243 ($C_{28}H_{28}O_{12}$; MG = 532.5). Nach Ausweis der

*) Ein gut vergleichbares Beispiel bildet die Umsetzung von i mit MSA (191).



spektroskopischen Daten ist 245 jedoch völlig anders gebaut. Im Protonenspektrum ist lediglich ein olefinisches Proton zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum beweist zwar wie bei 243 drei $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen, jedoch keinen Dreiring.

Wie 243 ist auch 245 das Abfangprodukt einer Komponente des Thermolysegemisches aus 153, da man 243, 245 und 247 in etwa gleichen Anteilen wie beim Vorversuch ebenfalls bei der Umsetzung von 153 mit ADM bei 70°C erhält.

Entsprechend der Diskussion bei 243 bildet sich 245 durch eine $[4+2]$ -Addition von der weniger gehinderten α -Seite an das tricyclische Tautomere 214C des Thermolysegemisches aus 153 (vgl. Schema 3; S. 87).

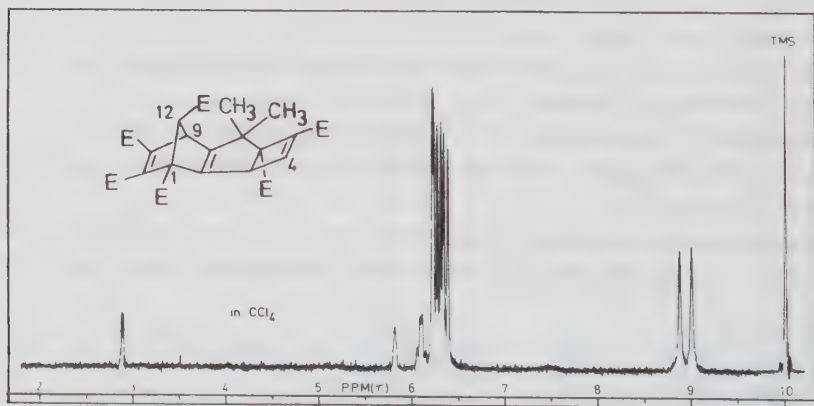
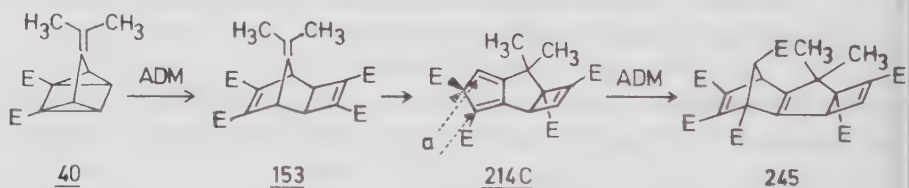


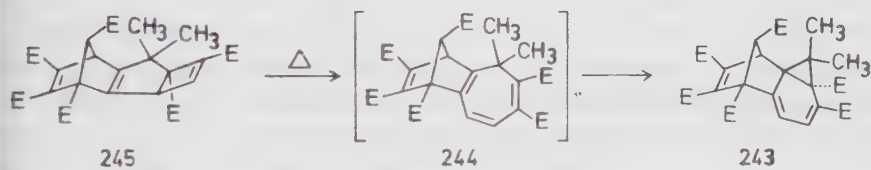
Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von 245 (60 MHz); $\text{E} = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

4-H	$\tau = 2.89$ (d, $J_{3,4} = 1.0$ Hz)
3-H	$= 5.82$ (m)
9-H, 12-H	$= 6.05 - 6.14$ (m)
OCH_3	$= 6.23, 6.24, 6.27, 6.31, 6.34, 6.39$ (je s, 3H)
CH_3	$= 8.87$ (s, 3H), 9.0 (s, 3H)

Entkopplungsexperimente bei 100 MHz in C_6D_6 ergaben $J_{9,12} = 2.0$ Hz und eine Fernkopplung $J_{3,9}$ oder $J_{3,12}$ (?) von 0.5 Hz.

Das langwellige Maximum von 245 im Elektronenspektrum bei 300 nm (Acetonitril; $\epsilon = 500$) läßt sich durch die Norbornadienteilstruktur erklären (vgl. z.B. 65; S. 14).

Zusätzlich wird die Struktur 245 durch die im Rahmen der 1H -NMR-Kontrolle bei $130^\circ C$ praktisch einheitliche (>95 %) thermische Isomerisierung zu 243 bewiesen. Das durch die Cyclobutenringöffnung primär entstehende Cycloheptatrien 244 läßt sich auch hier nicht nachweisen, sondern nur das stabilere Norcaradien 243.

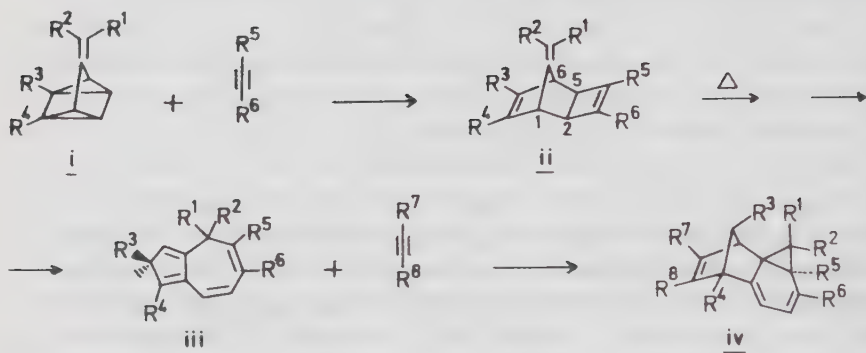


Nach den voranstehenden Ergebnissen führt somit die $[4+2]$ -Addition von ADM sowohl an den Tricyclus 214C als auch an den Bicyclus 229C über die gemeinsame Zwischenstufe 244 zu 243.

247 konnte lediglich angereichert werden. Aufgrund der im Protonenspektrum (in CCl_4) eines zudem etwas verunreinigten Gemisches von 243, 245 und 247 (in je etwa gleicher Konzentration) zuzuordnenden Signale könnte es sich um ein Diastereomeres von 243 handeln [$\tau = 2.65$ und 3.30 (AB, $J = 7.5$ Hz), 6.0 (d, 1H, $J = \text{ca. } 2$ Hz), $6.15 - 6.40$ ($OCH_3 + 1H$), 8.7 (s, CH_3), 9.1 (s, CH_3)].

Zur Absicherung des Bildungsmechanismus und der Struktur von 243 wurde die Darstellung analoger 1:2-Addukte angestrebt, für die sich bei einem der Bisaddition von ADM an 40 entsprechenden Reaktionsverlauf die in Schema 4 zusammengefaßten Möglichkeiten ergeben sollten. Von besonderem Interesse war dabei, ob sich bei veränderter Substitution neben der Norcaradien- auch die Cycloheptatrienform nachweisen läßt.

Schema 4: *)



Im Hinblick auf die thermisch aus den jeweiligen 1:1-Addukten entstehenden Tautomerengemische (vgl. Kap. 7.2) bestand darüberhinaus die Hoffnung auf die Identifizierung weiterer gemäß Schema 3 (s. S. 87) möglicher Abfangprodukte.

8.3. Umsetzung von 40 mit zwei Mol Propiolsäure-methylester (PM)

Für die Strukturermittlung des ADM-Bisadduktes 243^{**)} war das 1:2-Addukt aus 40^{**)} und PM besonders interessant, da die beiden im Vergleich zu 243 zusätzlichen Protonen zu komplizierteren Kopplungsverhältnissen im Molekül führen und so eine eindeutige Aussage ermöglichen sollten.

*) Angenommen wird hierbei der Bruch der C-1/C-2-Bindung in ii. Der Bruch der C-5/C-6-Bindung führt bei den hier diskutierten zumeist symmetrischen 1:1-Addukten ii lediglich zu den zu iii und iv enantiomeren Verbindungen. Sofern bei unsymmetrischer Substitution in ii diastereomere Produkte auftreten, wird hierauf im folgenden besonders verwiesen.

**) In Schema 4: i = 40 für R¹=R²=CH₃; R³=R⁴=E

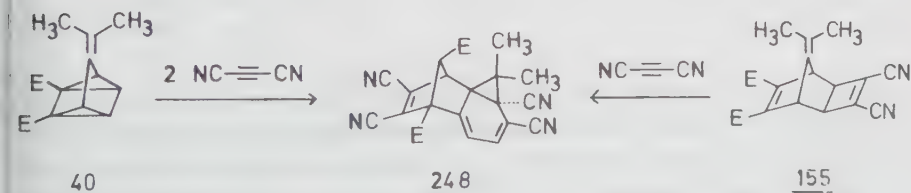
iv = 243 für R¹=R²=CH₃; R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=E

Im Gegensatz zur Umsetzung mit ADM führt die Addition von PM an 40 bei 120 - 130°C nicht zu einem einheitlichen Produkt. 40 wird vollständig zu einem komplexen Reaktionsgemisch umgesetzt, das wahrscheinlich auch mehrere isomere 1:2-Addukte enthält (vgl. hierzu auch die Versuche zur Darstellung des 1:1-Adduktes aus 40 und PM; s. Kap. 5.2.4). Weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie konnte jedoch eine Komponente isoliert werden. Wegen der geringen R_F -Wert-Unterschiede sind die Anreicherungs-effekte bei der Chromatographie so gering, daß alle Trennversuche schließlich aufgegeben wurden.

Der uneinheitliche Reaktionsverlauf der Umsetzung von 40 mit PM wird aufgrund des Reaktionsschemas 4 verständlich. Bei Verwendung von PM als Dienophil ($R^5 \neq R^6$; $R^7 \neq R^8$) ergeben sich demnach vier diastereomere 1:2-Addukte iv. Die Beobachtung eines ähnlich komplexen Reaktionsgemisches auch bei der Umsetzung des 1:1-Adduktes 153 bei 130°C mit PM zeigt ^{*)}, daß darüberhinaus die Addition an die gemäß Schema 3 (s.S. 87) möglichen Tautomeren mit PM wesentlich unselektiver als mit ADM erfolgt.

8.4. Umsetzung von 40 mit zwei Mol Dicyanacetylen

Bei 130°C setzt sich 40 mit Dicyanacetylen in 45 min quantitativ um. Die ¹H-NMR-Kontrolle zeigt hier intermediär das Auftreten des 1:1-Adduktes 155 (vgl. Kap. 5.2.1). Nach den Ergebnissen der Umsetzung von 40 mit ADM sollte sich gemäß dem Reaktionsschema 4 relativ einheitlich 248 bilden. Erhalten wird jedoch



^{*)} Entsprechend der mit ADM relativ einheitlichen Reaktion zu 243 waren hier wegen der Unsymmetrie von PM zwei Produkte zu erwarten.

ein Produktgemisch, das weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie aufgetrennt werden konnte. Obwohl dem Protonenspektrum des Gemisches wegen der durch Signalüberlagerungen bedingten Unsicherheit der Integration nicht alle Daten zu entnehmen sind, dürfte es sich bei der Hauptkomponenten um 248 handeln. [τ = 2.7 und 3.0 (AB, J = 7.5 Hz), 5.8 (d, J = ca. 2 Hz), 6.0 - 6.3 (Estersignale), 8.5 - 8.8 (Methylgruppensignale)].

8.5. Umsetzung von 155 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

Bisaddukte mit am Dreiring C-4 veränderter Substitution waren insbesondere zur Klärung der Frage interessant, ob sich dadurch in diesem System das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht so beeinflussen läßt, daß die Cycloheptatrienform nachgewiesen werden kann.

Wie bereits erwähnt konnte bei der Umsetzung von 40 mit Dicyanacetylen das gewünschte C-4-Cyansubstituierte 248 nicht isoliert werden. Ein aussichtsreicherer Weg zu einem derartigen Derivat bot sich laut Schema 4 z.B. in der Reaktion des 1:1-Adduktes 155 mit ADM. Die im Vergleich zu Dicyanacetylen geringere Reaktivität und höheren sterischen Ansprüche von ADM sollten die Bildung von 249 begünstigen und zu weniger Nebenprodukten führen.



Diese Annahmen werden durch das Experiment bestätigt. Man erhält 249 in ca. 60 %iger Ausbeute neben anderen nicht identifizierbaren Produkten. Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus einem Ether/Petrolether-Gemisch liefern farblose Kristalle vom Schmp. 124°C.

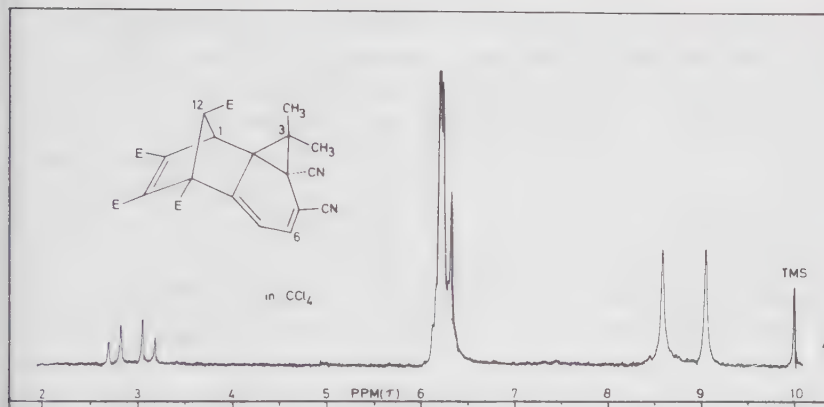


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum von **249** (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

6-H, 7-H	$\tau = 2.78$ und 3.13 (AB, $J_{6,7} = 7.5$ Hz)
OCH_3	$= 6.21, 6.23, 6.25, 6.34$ (je s, 3H)
1-H und 12-H	$=$ durch die Estersignale verdeckt
CH_3	$= 8.60$ (br. s, 3H), 9.05 (br. s, 3H)

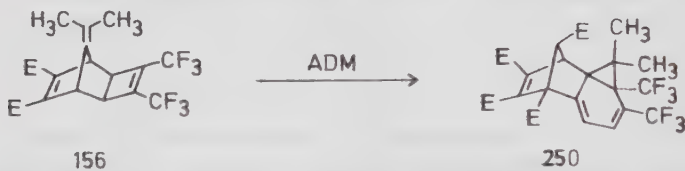
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der Struktur **249**. Sie entsprechen weitgehend denen des analogen 1:2-Adduktes **243**.

Auf das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht scheint die Cyangruppe an C-4 keinen Einfluß zu haben. Jedenfalls wurde wie bei **243** kein Hinweis auf ein Cycloheptatrien gefunden.

8.6. Umsetzung von **156** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

Bei der Reaktion von **40** mit HFB zu **156** (s. Kap. 5.2.2) konnte im Gegensatz zur entsprechenden ADM-Addition kein 1:2-Addukt als Nebenprodukt nachgewiesen werden, da **156** unter den angewandten Reaktionsbedingungen völlig stabil ist und erst bei sehr viel höherer Temperatur isomerisiert wird (vgl. Kap. 7.2).

Infolge dieser hohen thermischen Stabilität von 156 sind zur Umsetzung mit ADM drastische Bedingungen nötig. Bei 184°C verläuft die Reaktion rasch (30 min) unter Bildung von ca. 40 % 250 neben wahrscheinlich höhermolekularen Produkten. Durch Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus Methanol ließ sich 250 in Form allerdings noch leicht verunreinigter farbloser



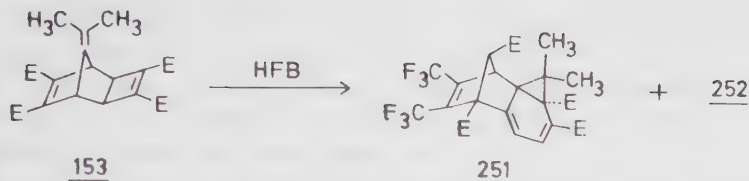
Kristalle gewinnen. Auf eine weitere Reinigung wurde angesichts der geringen Substanzmenge verzichtet.

Der Strukturbeweis gründet sich auf die spektroskopischen Daten, die denen der analogen Addukte (z.B. 243 und 249) weitgehend entsprechen.

8.7. Umsetzungen von 153

Wie bereits in Kapitel 8.2 diskutiert, führt die Umsetzung von 153 mit ADM bei 120 - 130°C in bis zu 65 %iger Ausbeute zu 243. Unter milden Bedingungen (70°C) läßt sich zusätzlich noch 245 (ca. 10 %) nachweisen, das bei höherer Temperatur zu 243 isomerisiert wird. 243 und 245 entstehen durch die Addition von ADM an die Tautomeren 229C und 214C des sich unter den jeweiligen Bedingungen aus 153 bildenden Thermolysegemisches (s. Schema 3; S. 87). Gemäß dem Schema 3 mögliche andere Abfangprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Mit HFB reagiert 153 bei 130°C im Einschlußrohr zu 251 (70 %) und 252 (15 %). Weitere definierte Produkte dieser Reaktion sind ¹H-NMR-spektroskopisch auch nach chromatographischer Anreiche-



Struktur nicht feststellbar. 251 läßt sich durch Kristallisation aus Methanol in Form farbloser Kristalle isolieren.

Die mit 243 fast identischen spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur 251. Das Singulett bei $\tau = 2.97$ für die beiden ole-

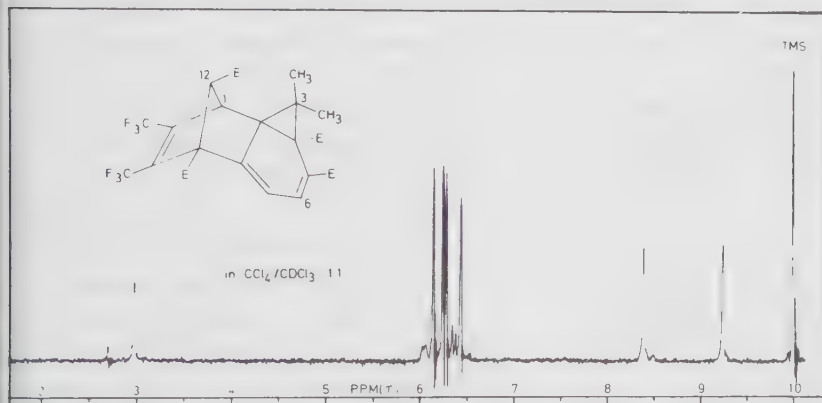


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von 251 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

6-H/7-H	$\tau = 2.97$ (s)
1-H	= 6.05 (br. d, $J_{1,12} = 2.0$ Hz)
OCH ₃	= 6.13, 6.24, 6.28, 6.44 (je s, 3H)
12-H	= 6.36 (d, $J_{1,12} = 2.0$ Hz)
CH ₃	= 8.40 (s, 3H), 9.25 (s, 3H)

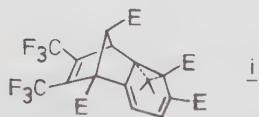
finischen Protonen in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ erscheint in C_6D_6 als AB-System mit $J_{\text{AB}} = 6.5$ Hz. Die Signale für 1-H und 12-H lassen sich hier eindeutig zuordnen, da das Dublett für 1-H wegen der Fernkoppelung mit der benachbarten CF_3 -Gruppe verbreitert ist.

Da sich die Protonenspektren von 243 und 251 nur unwesentlich unterscheiden, ist damit auch die Zuordnung von 1-H und 12-H in

243 bewiesen, die wegen der schwer abschätzbaren Anisotropieeffekte des Dreiringes und der Estergruppen nicht sicher getroffen werden konnte.

252 war nicht kristallin zu erhalten. Durch wiederholte PSC an Kieselgel konnte zwar das in der Mutterlauge verbliebene 251 vollständig abgetrennt werden, nicht aber andere undefinierte Verunreinigungen.

Entsprechend der Diskussion für 243 (vgl. Kap. 8.2) dürfte es sich bei 252 um das Produkt der HFB-Addition an 229C von der sterisch mehr gehinderten b-Seite handeln. Hiermit in Einklang stehen die für 251 und 252^{*)} weitgehend übereinstimmenden ¹H-NMR-Spektren. Das in 252 im Vergleich zu 251 bei relativ hohem Feld ($\tau = 6.66$) auftretende Signal eines Protons ist durch eine Hochfeldverschiebung von 12-H infolge des Anisotropieeffektes des Dreirings erklärbar.



Denkbar ist für 252 auch die Struktur i. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten muß jedoch offen bleiben, da das Signal bei $\tau = 6.66$ nicht eindeutig 1-H oder 12-H zugeordnet werden kann (wegen

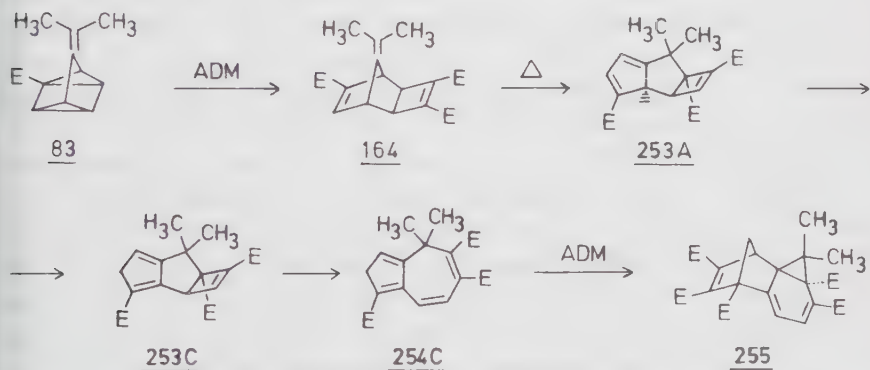
der enthaltenen Verunreinigungen und der zu geringen Auflösung des Spektrums läßt sich nicht sicher feststellen, ob eine Fernkopplung mit der CF₃-Gruppe an C-11 vorliegt oder nicht).

*) ¹H-NMR-Daten für 252 (in CCl₄): $\tau = 3.0$ und 3.59 (AB, $J_{AB} = 6.5$ Hz), 6.14 (s, OCH₃), 6.25 (s, OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 6.43 (s, OCH₃), 6.66 (m oder d ?, 1H), 8.28 (s, CH₃), 9.04 (s, CH₃); das Signal eines Protons wird durch die Estersignale verdeckt.

8.8. Bisadditionen an 83

Wie bereits erwähnt, wurde zur Strukturaufklärung von 243 insbesondere die Synthese analoger 1:2-Addukte mit höherer Protonenzahl angestrebt. Nachdem entsprechende Addukte von 40 mit zwei bzw. von 153 mit einem Mol PM nicht isoliert werden konnten (s. Kap. 8.3), boten sich ausgehend von 83 weitere Möglichkeiten.

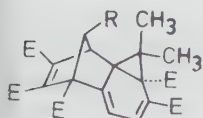
Die Reaktion des Monoesters 83 mit einem vierfachen ADM-Überschuß führt bei 120°C zu einem Gemisch aus ca. 70 % 255, ca. 10 % 256 und weiteren nicht identifizierten Nebenprodukten und Polymeren. 255 und 256 lassen sich durch Chromatographie und



Kristallisation voneinander trennen. Dabei erhält man farblose Kristalle 255 (62 %), während 256 als verunreinigtes Öl anfällt und bislang nicht in wünschenswerter Reinheit isoliert werden konnte.

Die struktursichernden spektroskopischen Daten von 255 sind unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Substitution an C-12 mit denen von 243 (vgl. Kap. 8.2) praktisch identisch.

Im Elektronenspektrum von 255 wirkt sich das Fehlen des Esters an C-12 im Vergleich zu 243 erwartungsgemäß nicht aus.



243: R = E λ_{max} (CH₃CN) = 332 nm (ϵ = 5200)

255: R = H λ_{max} (CH₃CN) = 330 nm (ϵ = 5900)

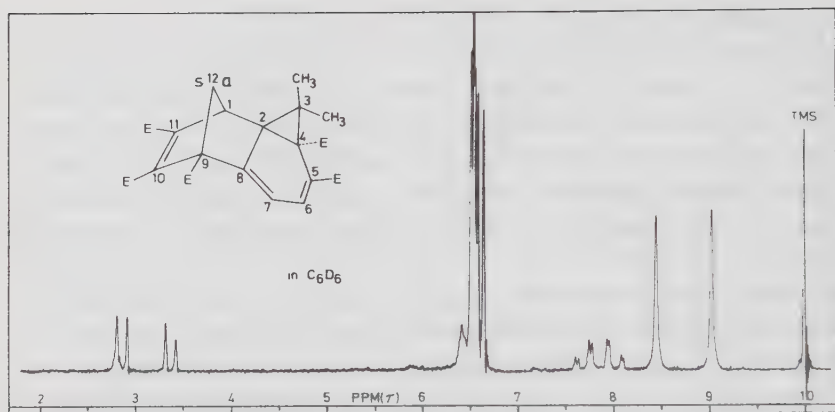


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von 255 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

6-H, 7-H	$\tau = 2.86$ und 3.35 (AB, $J_{6,7} = 6.5$ Hz)
1-H	$= 6.42$ (m)
OCH_3	$= 6.52, 6.55, 6.56, 6.59, 6.64$ (je s, 3H)
$12\text{-H}^s, 12\text{-H}^a$	$= 7.71$ und 8.01 (AB, $J_{12a,12s} = 8.5$ Hz, $J_{1,12s} = 2.0$ Hz, $J_{1,12a} = 1.3$ Hz)
CH_3	$= 8.45$ (s, 3H), 9.04 (s, 3H)

Dem ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 sind die für die Norbornen- bzw. Norcaradianteilstruktur charakteristischen Daten zu entnehmen (in CCl_4 läßt sich 1-H wegen der Überlagerung durch die Estersignale nicht beobachten). Wegen $J_{1,12s} > J_{1,12a}$ ist 12-H^s dem A-Teil des AB-Systems bei $\tau = 7.71$ und 8.01 zuzuordnen (193)*). Wie bei 243 beobachtet man in CCl_4 für den Dreiring-Ester an C-4 ein um ca. 0.2 ppm von den übrigen Estersignalen separiertes Signal bei relativ hohem Feld ($\tau = 6.55$).

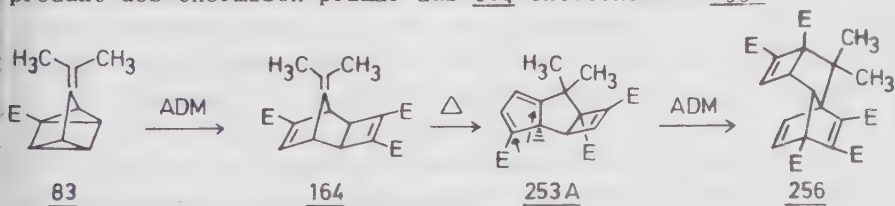
Die δ -Werte und die Multiplizitäten der ^{13}C -NMR-Signale des

*) Der Vergleich der Kopplungskonstanten $J_{1,12s} = 2.0$ Hz und $J_{1,12a} = 1.3$ Hz für 255 mit $J_{1,12} = 2.0$ Hz für 243 belegt zusätzlich die dort getroffene Festlegung der Stereochemie an C-12 (s. Kap. 8.2).

"off resonance" Spektrums von 255 entsprechen ebenfalls denen von 243. Im Vergleich zu 243 bewirkt der Ersatz des Esters an C-12 durch ein Proton lediglich eine Hochfeldverschiebung dieses C-Atoms um 11.5 ppm sowie eine veränderte Multiplizität (Triplett statt Dublett).

Wie bei 243 blieb auch für 255 die Stereochemie des Dreiringes offen. Die zunächst rein spekulative Festlegung wurde später durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (194).

256 entsteht in ca. 15 %iger Ausbeute auch bei der Umsetzung von 83 mit ADM unter den milden Darstellungsbedingungen des 1:1-Adduktes 164 (70°C; 4 - 5 Tage; s. Kap. 5.3.3). Im Gegensatz zur analogen Reaktion von 40 mit ADM (vgl. Kap. 5.2.3) ließ sich weder 255 noch das 245 entsprechende Addukt an 253C nachweisen. Wenngleich die Reindarstellung von 256 nicht gelang, so schließen die ¹H-NMR-Daten (in CCl₄) eine Norcaradienstruktur mit Sicherheit aus. Drei olefinische Protonen bilden bei $\tau = 3.3$ und 3.5 ein AB-System mit $J_{AB} = 5.0$ Hz und ein breites Singulett bei $\tau = 3.4$. Estersignale erscheinen bei $\tau = 6.2 - 6.3$. Es fehlt das für die Bisaddukte mit Norcaradienstruktur charakteristische Signal für den Dreiringester an C-4 bei relativ hohem Feld ($\tau > 6.5$). Wahrscheinlich handelt es sich bei 256 um das Abfangprodukt des thermisch primär aus 164 entstehenden 253A *).

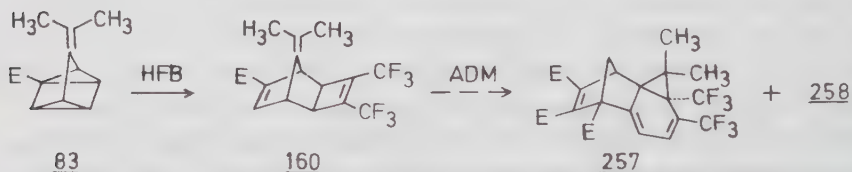


Ein entsprechendes Addukt wurde kürzlich von LEHR in geringer Ausbeute (ca. 3 %) auch bei der Addition von ADM an Biquadri-cyclanyliden beobachtet (178).

*) Für vergleichbare Reaktionen siehe auch Lit. (26,184).

Der Bildungsmechanismus von 255 und 256 wird dadurch bestätigt, daß sowohl die Thermolyse von 164 in Gegenwart von ADM als auch die Umsetzung des thermisch aus 164 entstehenden Tautomerengemisches (vgl. Kap. 7.2) mit ADM praktisch identische Produktgemische liefern wie die Reaktion von 83 mit überschüssigem ADM unter sonst gleichen Bedingungen. Aus dem Bruch der C-5/C-6-Bindung in 164 resultierende diastereomere Abfangprodukte konnten nicht nachgewiesen werden^{*)}.

Die Umsetzung von 83 mit überschüssigem HFB führte unter den angewandten Bedingungen nur zum 1:1-Addukt 160 (s. Kap. 5.3.2), da zur thermischen Isomerisierung von 160 im Vergleich zum Triester 164 relativ drastische Bedingungen erforderlich sind. In Übereinstimmung mit den voranstehenden Ergebnissen bilden sich aus dem bei 190°C aus 160 erhaltenen komplexen Reaktionsgemisch (s. Kap. 7.2) mit ADM ca. 60 % 257 neben ca. 10 % einer wahrscheinlich isomeren Verbindung 258 und ca. 30 % undefinierter Produkte. Obwohl die Isolierung von 257 nicht gelang,



sichert das ¹H-NMR-Spektrum einer mit 258 verunreinigten Probe die Struktur 257. Die τ -Werte und die Kopplungsparameter entsprechen weitgehend denen von 255 (Daten s. exp. Teil).

Aufgrund der im Vergleich zu 40 größeren Reaktivität von 83 bestand ursprünglich die Hoffnung, möglicherweise auch 1:2-Addukte von PM an 83 erhalten zu können.

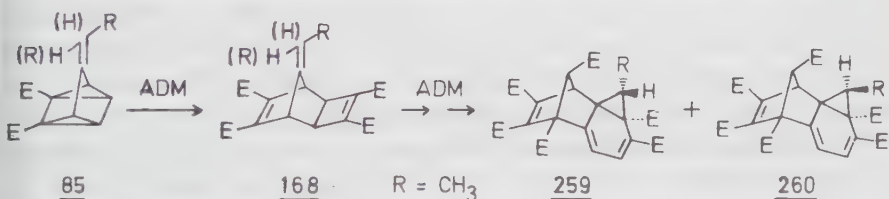
Die Umsetzung von 83 mit PM bei 130°C (10 h) führt jedoch zu

^{*)} Wegen des Esters an C-7 erscheint ein Bruch der C-5/C-6-Bindung im Vergleich zum C-1/C-2-Bindungsbruch ohnehin nur wenig wahrscheinlich.

einem komplexen Reaktionsgemisch, aus dem ebenso wie bei den Darstellungsversuchen eines 1:1-Adduktes bei tieferer Temperatur (vgl. Kap. 5.3.4) keine Komponente isoliert werden konnte. Dieser uneinheitliche Reaktionsverlauf kann nach der Aufklärung des Bildungsmechanismus der 1:2-Addukte (s.S. 104) nicht überraschen, wenn sowohl das Bishomodien als auch das Dienophil unsymmetrisch substituiert sind. Zudem wird 83 von PM wahrscheinlich bereits im Primärschritt - der 1:1-Addition - nicht nur in 6/7-, sondern auch in 1/5-Stellung angegriffen (vgl. Kap. 5.3.5).

8.9. Umsetzung von 85 mit zwei Mol Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM)

Ausgehend vom als Enantiomerengemisch vorliegenden Ethylidenquadracyclan 85 lassen sich bei einem zur Isopropylidenverbindung 40 analogen Reaktionsverlauf (vgl. Kap. 8.2) der Bisaddition von ADM vier Produkte formulieren^{*)}: die Diastereomeren 259 und 260, sowie deren Spiegelbildisomeren. Die syn-Geometrie des



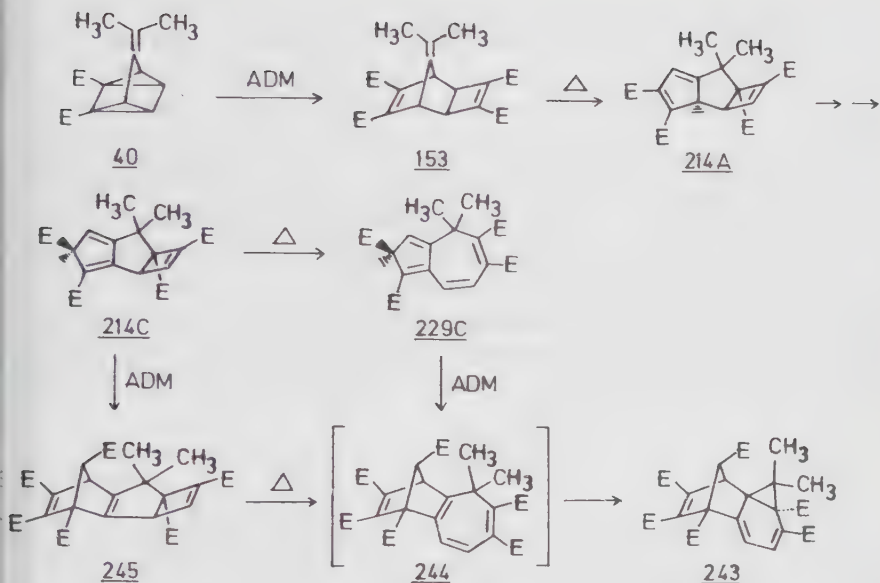
Dreirings zum Ester an C-12 wird dabei in Analogie zu den röntgenographisch bestätigten Strukturen der 1:2-Addukte 243 und 255 angenommen. Bei anti-ständigem Dreiring ergeben sich zwei weitere Enantiomerenpaare.

*) Bei der Thermolyse der intermediär entstehenden enantiomeren 1:1-Addukte 168 (vgl. Kap. 5.4) müssen infolge der Unsymmetrie von 168 auch die sich von einer C-5/C-6-Bindungsspaltung in 168 ableitenden Produkte in Betracht gezogen werden (vgl. Kap. 7.2).

Das Protonenspektrum des bei 120°C erhaltenen Reaktionsgemisches zeigt die Bildung von zwei Hauptkomponenten im Verhältnis 55:45. Trennversuche durch Kristallisation und PSC an Kieselgel hatten keinen Erfolg. Aufgrund des Spektrums (in CCl_4) des Gemisches, das zudem noch weitere nicht abtrennbare Verunreinigungen enthält, ist keine sichere Aussage möglich. Immerhin finden sich den Erwartungen für 259 bzw. 260 entsprechend zwei Dubletts mit $J = 6.4$ Hz für Dreiring-Methylgruppen bei $\tau = 9.52$ und 9.64 . Im Olefin-Bereich erscheint für das eine Isomere ein AB-System mit $J_{AB} = 6.5$ Hz bei $\tau = 2.9$ und 3.2 , für das andere ein Singulett bei $\tau = 2.9$. Die beiden Quartetts für die Dreiring-Protonen 3-H sind wahrscheinlich in dem Multiplett bei $\tau = 7.4 - 7.8$ enthalten (in Benzol nicht aufspaltbar), während ein weiteres Multiplett bei $\tau = 8.7 - 9.1$ wohl durch Verunreinigungen verursacht wird.

8.10. Zusammenfassung der Bisadditionen an exo-Methylenquadricyclane

Die Umsetzung von exo-Methylenquadricyclanen mit acetylenischen Dienophilen führt je nach Substitution und Reaktionsbedingungen zu 1:1-Addukten (vgl. Kap. 5) oder 1:2-Addukten bzw. zu Gemischen. Nach den voranstehenden Untersuchungen erhält man 1:2-Addukte nur dann, wenn die intermediär gebildeten und zumeist bei mildereren Bedingungen isolierbaren 1:1-Addukte unter den Reaktionsbedingungen eine thermische Isomerisierung gemäß Schema 3 (s.S. 87) eingehen können (vgl. Kap. 7.2). Das ist z.B. bei den Isopropylidenquadricyclanen 40 und 83 der Fall, nicht aber beim Benzhydrylidenquadricyclan 38. Die Ergebnisse seien am Beispiel der besonders eingehend untersuchten Reaktion von 40 mit ADM exemplifiziert. Bereits unter den milden Darstellungsbedingungen (70°C) des 1:1-Adduktes 153 bilden sich auch die Bisaddukte 243 und 245. Bei einer Reaktionstemperatur von $\geq 120^\circ\text{C}$ ist 243 das einzige identifizierbare Produkt (ca. 65 %). 243 kann als Abfangprodukt sowohl von 214C als auch von 229C erklärt werden, wobei die zweite Möglichkeit zumindest bei höherer Reaktionstemperatur plausibler erscheint^{*)} (siehe Fußnote auf S. 117).



Daß bevorzugt die Tautomeren 214C bzw. 229C abgefangen werden - entsprechendes gilt für die beschriebenen analog verlaufenden Reaktionen -, dürfte sterische und elektronische Gründe haben. Abfangprodukte anderer Tautomerer konnten mit Ausnahme des bei der Bisaddition von ADM an 83 als Nebenprodukt (ca. 10-15 %) erhaltenen 256 (s.S. 113; abgefangen wird das 214A entsprechende Tautomere 253A) nicht isoliert oder sicher nachgewiesen werden.

*) Bei milden Bedingungen (70°C) unter kinetischer Reaktionskontrolle isolierbares 245 wird bei höherer Temperatur (120-130°C) zu 243 isomerisiert (s.S. 103). Das bei $\geq 120^\circ\text{C}$ aus 153 resultierende Thermolysegemisch enthält laut Protonenspektrum keine tricyclischen Tautomeren 214, so daß bei den Abfangversuchen mit ADM der Reaktionsverlauf über 229C eindeutig ist.

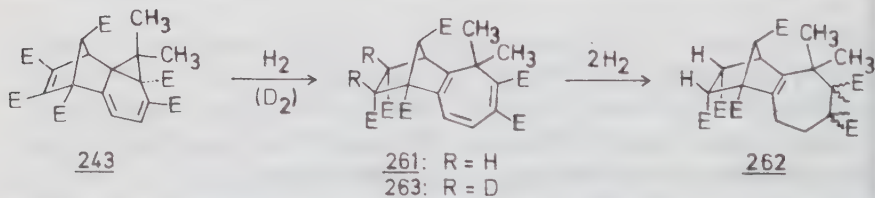
9. UMSETZUNGEN DER 1:2-ADDUKTE 243 UND 255

9.1. Vorbemerkung

Wie bereits erwähnt (s. Kap. 8.1), wurden Umwandlungsprodukte von 243 und 255 ursprünglich angestrebt, um zusätzliche Daten zur Aufklärung der zu diesem Zeitpunkt noch unbekannten Strukturen der Ausgangsverbindungen zu gewinnen. Die Diskussion der im folgenden beschriebenen Reaktionen soll jedoch nicht unter diesem Aspekt erfolgen, sondern vielmehr auf der Grundlage der inzwischen röntgenographisch bestätigten Strukturen 243 und 255.

9.2. Hydrierung (Deuterierung)

Bei der katalytischen Hydrierung bei Raumtemperatur mit Pd/C oder Pt nimmt 243 rasch die äquimolare Menge Wasserstoff auf unter Bildung von 261 (45). Eine weitere Hydrierung läßt sich



dagegen nur bei hohem Druck und hoher Katalysatormenge erreichen. Dabei erhält man ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodukte, aus dem sich 262 in ca. 25 %iger Ausbeute kristallin abtrennen ließ. Weitere Produkte konnten nicht rein isoliert werden.

Mit Deuterium bildet sich 263, dessen Daten mit denen von 261 praktisch identisch sind. Die ursprüngliche Hoffnung, bei der weiteren Hydrierung von 263 Produkte mit informativeren Spektren zu erhalten, erfüllte sich indes nicht.

Die Molekulargewichte (MS) von 534.5 und 538.5 für 261 und 262 beweisen die Aufnahme von einem bzw. drei Mol Wasserstoff. Der mit der Hydrierung der C-10/C-11-Doppelbindung verknüpfte Über-

gang von der Norcaradien- zur Cycloheptatrienform zeigt sich im Protonenspektrum vor allem in den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen (243: $J_{6,7} = 6.5 \text{ Hz}$; 261: $J_{3,4} = 11.5 \text{ Hz}$)(195) und im Fehlen des Signals einer Estergruppe am Dreiring bei hohem Feld (in 243 bei $\tau = 6.53$). Im Einklang damit weist das ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal eines quartären C-Atoms bei relativ hohem Feld auf. Bemerkenswert ist, daß nur vier sp^2 -C-Atome mit Sicherheit feststellbar sind [$\delta = 134.0 \text{ (s)}$, 128.6 (d) , 124.3 (s) , 123.6 (d)], während die beiden anderen (C-2, C-8) wahrscheinlich Anlaß zu dem breiten intensitätsschwachen Signal bei $\delta = 136.5$ geben. Das könnte auf das Vorliegen von zwei Konformeren hindeuten, die sich in zur NMR-Zeitskala vergleichbarer Zeit inein-

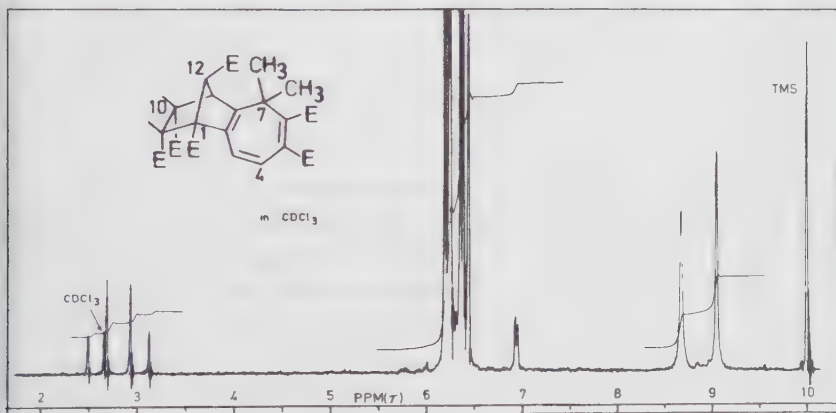


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von 261 (60 MHz)^{*}; E = CO_2CH_3 .

3-H, 4-H	$\tau = 2.62 \text{ und } 3.02 \text{ (AB, } J_{3,4} = 11.5 \text{ Hz)}$
OCH_3	$= 6.19, 6.23, 6.25, 6.35, 6.38, 6.43 \text{ (je s, 3H)}$
9-H, 10-H, 11-H	$= \text{durch die Estersignale verdeckt}^{**})$
12-H	$= 6.94 \text{ (d, } J_{9,12} = 1.5 \text{ Hz)}$
CH_3	$= 8.67 \text{ (s, 3H), } 9.05 \text{ (s, 3H)}$

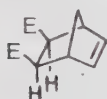
^{*}) Die Aufnahme des Spektrums bei 180 MHz liefert keine weitere Information. Bei Zusatz von Shiftreagenz $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$ läßt sich lediglich H-11 beobachten (d, $J_{10,11} = 10.5 \text{ Hz}$).

^{**}) Nicht separierbar in C_6D_6 .

ander umwandeln. Dem Protonenspektrum ist jedoch im Bereich von -75° bis $+180^{\circ}\text{C}$ kein Hinweis auf ein Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht zu entnehmen.

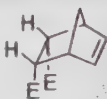
Die Stereochemie des Norbornenteils von 261 ist durch den Vergleich mit dem Folgeprodukt 262 gesichert. In Übereinstimmung damit läßt bereits die chemische Verschiebung von 10-H und 11-H auf die exo-Anordnung schließen^{*)}. Wie der Vergleich mit 264 und 265 belegt (193), würde man bei endo-Stellung infolge des Anisotropieeffektes der C-2/C-8 Doppelbindung deutliche höhere Signale erwarten.

$\tau = 7.36$



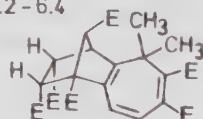
264

$\tau = 6.69$



265

$\tau = \text{ca. } 6.2 - 6.4$



261

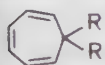
Für das unsubstituierte Cycloheptatrien ist mittels Elektronenbeugung (Gasphase) (197), Mikrowellenspektroskopie (198) sowie NMR-Spektroskopie (199) die Wannenkonformation nachgewiesen, die bei Raumtemperatur einer schnellen Ringinversion unterliegt ($E_a \sim 6$



kcal/mol) (199, 200). Aufgrund dieses Vorgangs ist die magnetische Nichtäquivalenz geminaler Substituenten in 7-Stellung im allgemeinen nur bei tiefer Temperatur nachweisbar (bei Cycloheptatrien unterhalb -140°C (199); bei 2-tert-Butyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (201) unterhalb -86°C). Bei geeigneter Substitution sind jedoch auch stabile konformationsisomere Cycloheptatriene bekannt - so z.B. Derivate des Tribenzocycloheptatriens (202). Das Auftreten von zwei Methylsignalen im ^1H -NMR-Spektrum von 261 bei $\tau = 8.67$ und 9.05 , deren Lage sich bis 180°C praktisch nicht ändert, darf jedoch nicht mit dem Vorliegen eines stabilen Konformeren gedeutet werden, sondern ist durch den diastereotopen Charakter der beiden Methylgruppen bedingt.

*) Diese Anordnung erwartet man von vornherein, da katalytische Hydrierungen von Norbornadienen und Norbornenen nach zahlreichen Untersuchungen exo-cis verlaufen (196).

Cycloheptatriene mit geminalen Methylgruppen in 7-Stellung sind wegen der Wechselwirkung mit dem π -Orbital der C-3/C-4-Doppelbindung eingeebnet (203). In 261 sind zusätzliche Wechselwirkungen mit den Estern an C-10, C-11 und C-12 sowie mit 9-H möglich. Hieraus kann man nach dem Modell auf eine praktisch ebene Anordnung des Cycloheptatrienrings schließen, worauf auch das mit $\lambda_{\max}$ (EtOH) = 310 nm (ϵ = 3250) überraschend langwellige Maximum im Elektronenspektrum hindeutet. Für Cycloheptatriene werden im allgemeinen Werte von $\lambda_{\max}$ = 255-269 nm gefunden (201, 204). Eine Einebnung des Siebenringes bewirkt jedoch eine deutliche bathochrome Verschiebung, wie die Absorptionen von i und ii belegen (205).



R = CF₃ i: $\lambda_{\max}$ (EtOH) = 276-277 nm (ϵ = 3200)

R = C₂F₅ ii: $\lambda_{\max}$ (EtOH) = 292-293 nm (ϵ = 2300)

Das unter drastischeren Hydrierungsbedingungen aus 243 gebildete 262 entsteht auch aus 261. Seine Struktur wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum, das zwei sp²-C-Atome bei δ = 146.6 und 136.7 aufweist, und das 270 MHz-Protonenspektrum belegt. Die Zuordnungen der Protonen sind durch Doppelresonanzversuche gesichert.



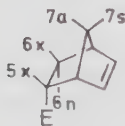
Abb. 26: ¹H-NMR-Spektrum von 262 (270 MHz); E = CO₂CH₃.

11-H, 10-H τ = 6.18 und 6.37 (AB,	
B-Teil z.T. verdeckt)	
OCH ₃	= 6.23, 6.24, 6.39,
	6.41 (je s, 3H), 6.40
	(s, 6H)
9-H	= 6.29 (dd)
3e-H, 5-H	= 6.77 - 6.91 (m)
12-H	= 7.19 (d)
6-H	= 7.25 (d)
3a-H	= 7.49 (ddd)
4e-H	= 7.98 (dddd)
4a-H	= 8.41 (dddd)
CH ₃	= 8.86 (s), 8.99 (s)

Kopplungskonstanten:

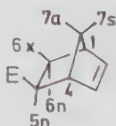
$J_{3a,3e}$	= 16.5 Hz
$J_{3a,4a}$	= 11.2 Hz
$J_{3a,4e}$	= 2.3 Hz
$J_{3e,4a}$	= 2.3 Hz
$J_{3e,4e}$	= 5.5 Hz
$J_{4a,4e}$	= 13.5 Hz
$J_{4a,5}$	= 12.0 Hz
$J_{4e,5}$	= 2.3 Hz
$J_{5,6}$	= 11.2 Hz
$J_{9,10}$	= 3.8 Hz
$J_{9,12}$	= 1.5 Hz
$J_{10,11}$	= 10.2 Hz

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen im Norbornenteil lassen sich nur mit der angegebenen Stereochemie vereinbaren. Deuten schon - wie bereits bei 261 diskutiert - die chemischen Verschiebungen auf die exo-Stellung von 10-H und 11-H hin, so ermöglichen erst die hier zur Verfügung stehenden Kopplungskonstanten $J_{9,10} = 3.8$ Hz und $J_{10,11} = 10.2$ Hz eine zweifelsfreie Aussage. Bei der endo-Anordnung müßte $J_{9,10}$ wegen des Interplanarwinkels von 90° praktisch gleich Null sein, während $J_{10,11}$ dann ca. 5 Hz betragen sollte. Zum Vergleich seien die entsprechenden Parameter für 262 denen der Norbornene i und ii gegenübergestellt (193).



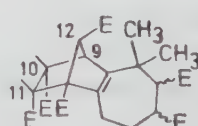
i

$J_{4,5x}$	= 3.6 Hz
$J_{1,6x}$	= 3.4 Hz
$J_{1,6n}$	= 0 Hz
$J_{5x,6x}$	= 8.8 Hz
$J_{5x,6n}$	= 3.4 Hz
$J_{1,7s}$	= 1.9 Hz
$J_{1,7a}$	= 1.3 Hz



ii

$J_{4,5n}$	= 0 Hz
$J_{1,6x}$	= 3.5 Hz
$J_{1,6n}$	= 0 Hz
$J_{5n,6n}$	= 4.4 Hz
$J_{5n,6x}$	= 3.8 Hz
$J_{1,7s}$	= 1.8 Hz
$J_{1,7a}$	= 1.4 Hz



262

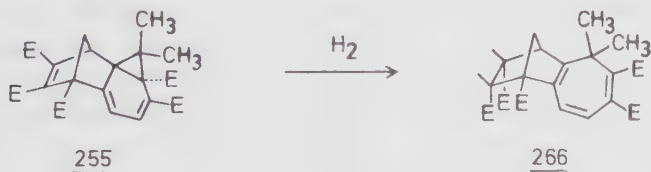
$J_{9,10}$	= 3.8 Hz
$J_{10,11}$	= 10.2 Hz
$J_{9,12}$	= 1.5 Hz

Die Stereochemie an C-12 ist durch die Röntgenstrukturanalyse des Ausgangsproduktes 243 gesichert, da sie im Verlauf der Reaktion 243 $\rightarrow$ 261 $\rightarrow$ 262 unverändert bleibt. Wie bei vielen Norbornenen (193) läßt sie sich aber auch mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ableiten und durch den Vergleich z.B. mit 243, 255 und 267 erhärten.

Die Kopplungskonstanten im Cycloheptenring entsprechen den erwarteten Werten (206). Ungeklärt bleibt die Konfiguration an C-5 und C-6, da zum einen über Mechanismus und Stereochemie der Hydrierung keine Aussagen möglich sind und zum anderen unsicher ist, ob $J_{5,6}$ von einer cis- oder trans-Stellung der Protonen herrührt.

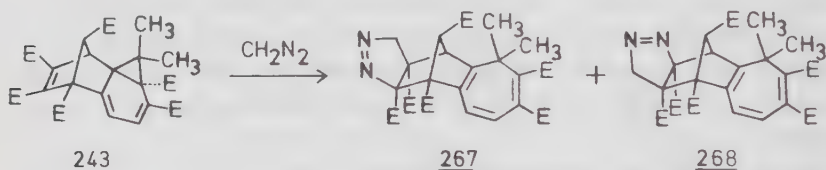
Im IR-Spektrum ist die C=C-Valenzschwingung bei 1525 cm^{-1} für eine gespannte Doppelbindung charakteristisch (207).

Die katalytische Hydrierung von 255 verläuft bei Raumtemperatur analog 243 $\rightarrow$ 261 fast quantitativ zum Monohydrierungsprodukt 266. Die spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) entsprechen unter Berücksichtigung der an C-12 veränderten Substitution weitgehend denen von 261.



9.3. Umsetzung mit Diazomethan

Die Reaktion von 243 mit Diazomethan (in äquimolarer Menge oder im Überschuß) führt zu einem Gemisch, das neben undefinierten, wahrscheinlich höhermolekularen Verbindungen 267 und 268 im Verhältnis 4:1 enthält. Während die Hauptkomponente 267 in 59 %iger Ausbeute kristallisierte, konnte 268 nicht rein isoliert werden.



Die außerordentliche Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten von 267 mit denen des Monohydrierungsproduktes 261 läßt von vornherein vermuten, daß Diazomethan ebenfalls die C-10/C-11-Doppelbindung von 243 angreift. Dadurch ist wie in 261 die Norcaradienform nicht mehr stabil ($J_{6,7} = 11.5 \text{ Hz}$). Das Vorliegen eines $\Delta 1$ -Pyrazolins zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum am AB-System ($J_{\text{AB}} = 20.0 \text{ Hz}$) der geminalen Pyrazolin-Ring-Protonen 13-H und 13'-H bei $\tau = 4.86$ und 5.24 sowie im IR-Spektrum an der N=N-Bande bei 1560 cm^{-1} . Die für $\Delta 1$ -Pyrazoline besonders

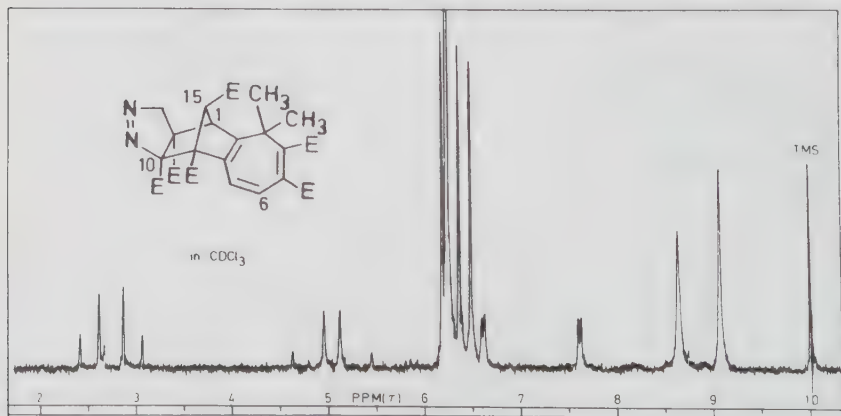


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum von 267 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

6-H, 7-H	$\tau = 2.56$ und 2.96 (AB, $J_{6,7} = 11.5$ Hz)
13-H, 13'-H	$= 4.86$ und 5.24 (AB, $J_{13,13'} = 20.0$ Hz)
OCH ₃	$= 6.20, 6.37, 6.48$ (je s, 3H), 6.25 (s, 9H)
1-H	$= 6.62$ (d, $J_{1,15} = 1.5$ Hz)
15-H	$= 7.61$ (d, $J_{1,15} = 1.5$ Hz)
CH ₃	$= 8.63$ (s, 3H), 9.05 (s, 3H)

charakteristische schwache n- π^* -Bande im Elektronenspektrum (208) ist durch die wesentlich stärkere Cycloheptatrienabsorption überlagert.

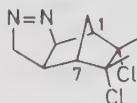
Das relativ langwellige Maximum im Elektronenspektrum deutet mit $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 306$ nm ($\epsilon = 3500$) wiederum auf einen eingeebneten Cycloheptatrienring hin (vgl. 261).

268 ist im Protonenspektrum des Reaktionsgemisches anhand der AB-Systeme für die olefinischen Protonen des Cycloheptatrienringes ($\tau = \text{ca. } 2.8$ und 3.0 , $J_{\text{AB}} = 11-12$ Hz) und der Methylengruppe des Pyrazolinringes ($\tau = 5.6$ und 5.8 , $J_{\text{AB}} = \text{ca. } 20$ Hz) sowie einem Dublett für 15-H bei $\tau = 7.8$ ($J = 1.5$ Hz) zu erkennen. Die restlichen Signale - mit Ausnahme der der Methylgruppen bei $\tau = 8.5$ und 8.9 - werden durch die intensiveren von 267 verdeckt. Obwohl sich weitere Daten nicht gewinnen ließen, spricht die große Ähnlichkeit der Spektren dafür, daß es sich bei 268 um das zu 267 regioisomere Addukt handelt. Da der exo-Angriff am Norbornadien sterisch stark begünstigt ist und in der überwiegenden Zahl der Fälle beobachtet wird (196)^{*)}, entsteht 268 wahrscheinlich wie 267 aus einem exo-Angriff, jedoch mit umgekehrter Additionsrichtung.

Die sterischen und elektronischen Faktoren deuten für das Hauptprodukt auf die Struktur 267 hin. Gestützt wird diese Zuordnung durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen in 267 und 268 mit den Werten der entsprechenden Protonen in 261, 262, 269 und 270.

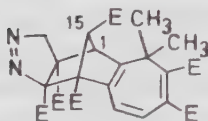
*) Bei geeigneter Substitution wurde in einigen Fällen auch endo-Addition beobachtet (209,210).

1-H, 7-H
 $\tau = 6.84, 7.72$



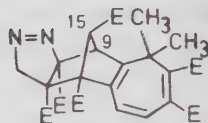
269 (211)

1-H, 15-H
 $\tau = 6.62, 7.61$



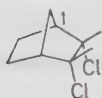
267

9-H, 15-H
 $\tau = 6.6^{(*)}, 7.8$



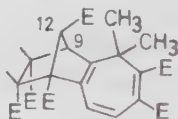
268

1-H, 4-H
 $\tau = 7.55$



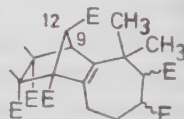
270 (212)

9-H, 12-H
 $\tau = 6.2-6.4^{(*)}, 6.94$



261

9-H, 12-H
 $\tau = 6.29, 7.19$



262

Die Hochfeldverschiebung von 15-H in 267 und 268 im Vergleich zu 12-H in 261 beweist die jeweilige exo-Anordnung des Pyrazolinringes. Gleichzeitig stützt dieser Effekt die bereits anderweitig gesicherte Stereochemie an der Brücke in diesen Verbindungen (vgl. z.B. die Diskussion dieser Frage bei 243 in Kapitel 8.2).

Bemerkenswert ist die thermische Stabilität des Δ^1 -Pyrazolins 267. Es schmilzt bei 164-166°C ohne erkennbare Stickstoffentwicklung. Dementsprechend verlief ein orientierender Thermolyseversuch negativ.

In Anbetracht der bekannten Reaktivität (213-215) von Diazomethan überrascht zunächst, daß es nicht auch die andere geeignet substituierte - wenngleich weniger gespannte - Doppelbindung in 243 bzw. 267 angreift. Die Erklärung dafür dürfte in der sterischen Abschirmung dieser Doppelbindungen durch die geminalen Methylgruppen und die Estergruppe an C-15 (in 267) bzw. C-12 (in 243) liegen. So könnte die Addition an die besonders günstig substituierte C-5/C-6-Doppelbindung in 243 (216) nach Modellbe-

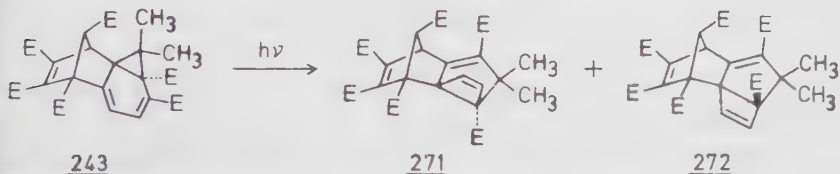
*) Wegen der Überlagerung durch andere Signale ist eine genauere Bestimmung nicht möglich.

trachtungen nur von der endo-Seite erfolgen. In Übereinstimmung damit zeigt 261 ebenfalls keine erkennbare Reaktion mit Diazomethan.

Ein orientierender Versuch ergab bei der Umsetzung von 255 mit Diazomethan ein 243 entsprechendes Ergebnis. Auf die Trennung der beiden wahrscheinlich zu 267 und 268 analogen Δ^1 -Pyrazoline wurde verzichtet.

9.4. Photolyse

Die Photolyse von 243 mit Licht der Wellenlänge >280 nm (Pyrex-filter) liefert in hoher Ausbeute (>80 %) 271 (vgl. Lit. 45). Das bei der Belichtung mit hoher Leistung (450 Watt) zusätzlich in ca. 5 %iger Ausbeute entstehende Isomere 272 konnte bei den Versuchen mit Lampen geringerer Leistung (75-150 Watt) ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



Die tetracyclische Grundstruktur von 271 steht in Einklang mit den spektroskopischen Daten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs sp^2 -C-Atome bei $\delta = 156.1$ (s), 144.1 (s), 140.2 (d) 136.1 (s), 135.6 (d) und 130.2 (s). Im Protonenspektrum deuten die beiden Dubletts für 9-H und 12-H (letzteres bei Aufnahme in CCl_4 durch die Estersignale verdeckt) auf eine im Vergleich zu 243 unveränderte Stereochemie im Norbornenteil. Mit $J_{3,4} = 3.0$ Hz weisen die olefinischen Protonen eine Kopplungskonstante in der für Cyclobutene charakteristischen Größe auf (55).

Die überraschend langwellige UV-Absorption von 271 mit $\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 266$ nm ($= 6900$), 240 nm ($= 7300$) ist durch die Partialchromophore allein nicht zu erklären und deutet möglicherweise auf eine homokonjugative Wechselwirkung hin.

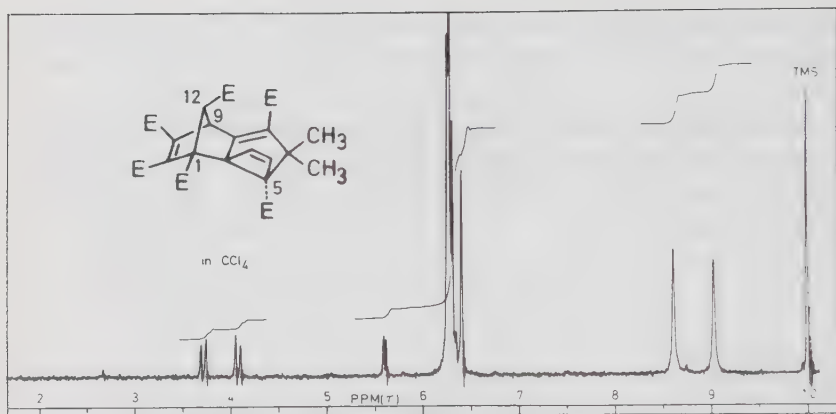


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum von 271 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

3-H, 4-H	$\tau = 3.72$ und 4.08 (AB, $J_{3,4} = 3.0$ Hz)
9-H	$= 5.61$ (d, $J_{9,12} = 1.5$ Hz)
OCH_3	$= 6.26$ (s, 15H), 6.41 (s, 3H)
12-H	$=$ durch die Ester verdeckt
CH_3	$= 8.62$ (s, 3H), 9.03 (s, 3H)

272 ist (im Gemisch mit 271) nur an dem AB-System bei im Vergleich zu 271 etwas höherem Feld ($\tau = 3.8$ und 4.3 , $J_{\text{AB}} = 3.0$ Hz) und den Methylgruppensignalen zu erkennen (alle anderen Signale werden durch die wesentlich intensiveren von 271 überdeckt). Obwohl die Isolierung von 272 nicht gelang, können an der zu 271 isomeren Struktur kaum Zweifel bestehen. Die hier getroffene Festlegung der Stereochemie des Vierrings erfolgt aufgrund des Vergleichs mit den beiden nachstehend beschriebenen analogen Photoisomeren 273 und 274, die bei der Belichtung von 255 erhalten werden.

Im Gegensatz zu den voranstehenden Ergebnissen hat die Leistung der verwendeten Quecksilber-Hochdruck-Lampe keinen Einfluß auf den Verlauf der Photolyse von 255 (Pyrexfilter). 273 und 274 entstehen in etwa gleichen Anteilen neben nur wenig Verunreinigungen (ca. 10%). Die Trennung ist - wenn auch nur unter erheb-

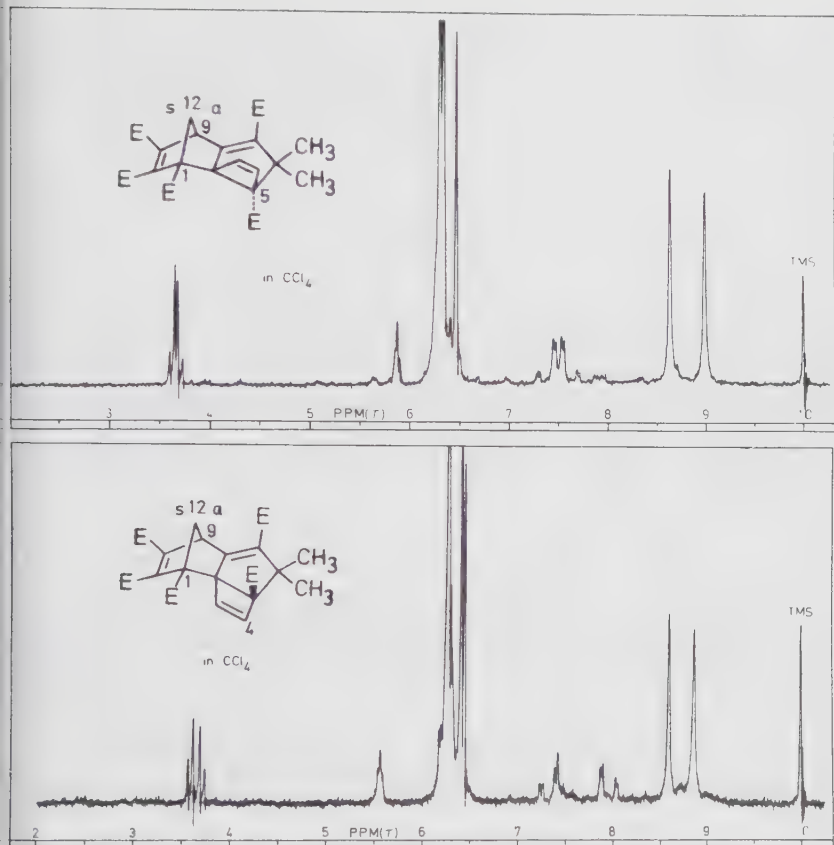
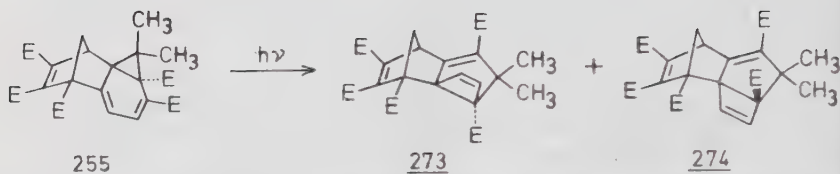


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) von 273 (oben) und 274 (unten).

	<u>273</u> :	<u>274</u> :
3-H, 4-H	$\tau = 3.63$ und 3.71 (AB)	$\tau = 3.60$ und 3.72 (AB)
9-H	$= 5.88$ (m)	$= 5.57$ (m)
OCH_3	$= 6.31, 6.34, 6.47$	$= 6.28, 6.42, 6.46$
12s-H, 12a-H	$= 7.40$ und 7.60 (AB)	$= 7.34$ und 7.97 (AB)
CH_3	$= 8.64, 9.00$	$= 8.61, 8.87$
$J_{3,4}$	$= 3.0$ Hz	$J_{3,4} = 3.0$ Hz
$J_{9,12a}$	$= 1.3$ Hz	$J_{9,12a} = 1.5$ Hz
$J_{9,12s}$	$= 1.3$ Hz	$J_{9,12s} = 2.0$ Hz
$J_{12a,12s}$	$= 9.5$ Hz	$J_{12a,12s} = 9.5$ Hz



lichen Substanzverlusten insbesondere an 274 - durch wiederholt PSC an Kieselgel möglich^{*)}.

Die Zuordnung der Isomeren 273 und 274 basiert vor allem auf dem Vergleich der Kopplungskonstanten $J_{9,12s}$ und $J_{9,12a}$ mit den entsprechenden Modell-Diederwinkeln. In 273 sind die Diederwinkel zwischen 12s-H und 9-H bzw. 12a-H und 9-H mit 63° bzw. 60° annähernd gleich groß, während bei 274 mit 55° bzw. 65° ein signifikanter Unterschied besteht. In Einklang damit stehen die gemessenen Kopplungskonstanten:

$$\text{273: } J_{9,12a} = J_{9,12s} = 1.3 \text{ Hz}$$

$$\text{274: } J_{9,12a} = 1.5 \text{ Hz; } J_{9,12s} = 2.0 \text{ Hz}$$

Für diese Zuordnung sprechen auch die chemischen Verschiebungen von 12a-H und 12s-H. Den Erwartungen entsprechend wird 12s-H in beiden Isomeren bei praktisch gleichem Feld beobachtet. Dagegen findet man 12a-H in 273 bei um 0.37 ppm tieferem Feld als in 274. Dieser Unterschied läßt sich durch eine paramagnetische Beeinflussung von 12a-H in 273 durch die C-3/C-4-Doppelbindung deuten.

Die überraschend langwelligen UV-Absorptionen beider Verbindungen (273: $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6900$); 274: $\epsilon_{260} = 5300$; in CH_3CN) sind durch die Einzelchromophore nicht zu erklären und lassen auf homokonjugative Wechselwirkungen schließen. Eine solche Homokonjugation ist mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie z.B. in 7 (56) und 275 (217) nachgewiesen worden.



7



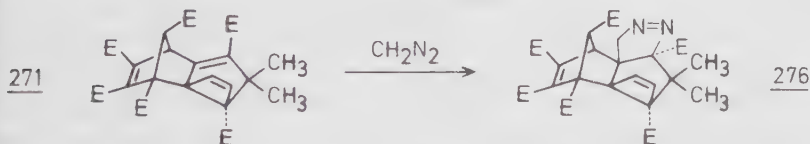
275

^{*)} 273 und 274 konnten nicht kristallin erhalten werden. Letzte Spuren von Verunreinigungen ließen sich auch durch mehrfach wiederholte PSC nicht entfernen.

Nach Molekülmodellen läßt sich für 273 und 274 ein eher noch größerer Effekt erwarten, da die geometrischen Voraussetzungen für eine Wechselwirkung der C-8 und C-10 Orbitale günstiger scheinen. So sind die C-8/C-10-Abstände mit $2.34 \text{ \AA}$ in 273 und $2.40 \text{ \AA}$ in 274 geringer als die vergleichbaren C-3/C-5-Abstände in 7 und 275 mit je $2.44 \text{ \AA}^{**}$).

Wie bereits erwähnt, basiert die Struktur 271 auf dem Vergleich mit 273 und 274. Die zu 273 analoge Stereochemie - d.h. die syn-Stellung von Cyclobutenring und C-12-Ester in 271 - ergibt sich dabei insbesondere aus $J_{9,12} = 1.5 \text{ Hz}$, der chemischen Verschiebung von 3-H^{**} ($\tau = 4.08$) und dem praktisch mit 273 identischen Elektronenspektrum (das langwellige Maximum ist lediglich um 6 nm bathochrom verschoben).

Mit der äquimolaren Menge Diazomethan reagiert 271 nahezu einheitlich zu einem Monoaddukt (84% kristallin isoliert). Modellbetrachtungen und die spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) lassen zwar die Struktur 276 zumindest als wahrscheinlich erscheinen, können jedoch die drei weiteren aus einem C-7/C-8-Angriff resultierenden Alternativstrukturen nicht mit Sicherheit



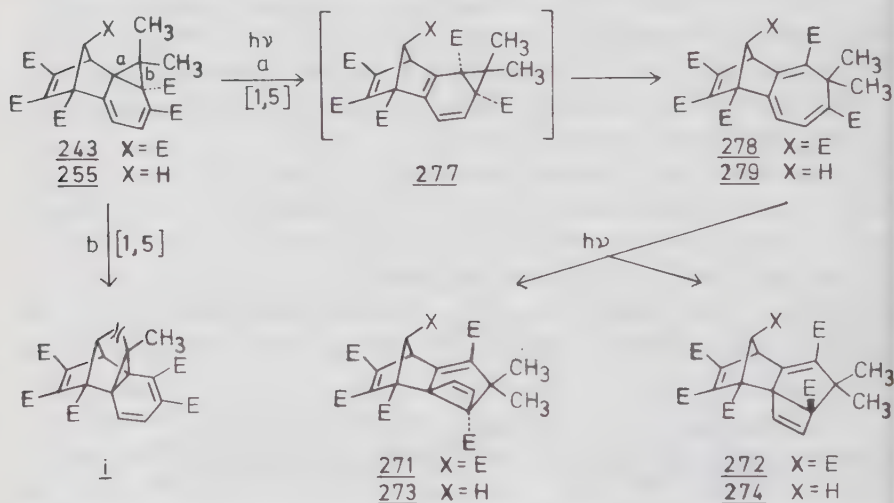
ausschließen, so daß hier auf eine eingehendere Diskussion verzichtet wird.

*) Diese am Modell gewonnenen Werte sollten die tatsächlichen Verhältnisse befriedigend wiedergeben. So sicherten Elektronen- und Röntgenbeugungsmessungen für 7 einen C-3/C-5-Abstand von $2.42 \text{ \AA}$ (70).

**) Infolge des Anisotropieeffektes der C-12-Estergruppe beobachtet man 3-H in 271 bei deutlich höherem Feld als in 273 und 274.

9.4.1. Mechanismus der Photolyse von 243 und 255

Das Auftreten der Photoprodukte 271 und 272 bei der Belichtung von 243^{*)} läßt sich durch folgenden Reaktionsablauf erklären: Eine formale [1,5]-Kohlenstoffverschiebung und anschließende Ringöffnung des Norcaradiens 277 führt zunächst zum Cycloheptatrien 278, aus dem durch disrotatorischen - nach Orbitalsymmetriekriterien erlaubten - Ringschluß die Tetracyclen 271 und 272 resultieren. Gleichermäßen über die konkurrierende Spaltung

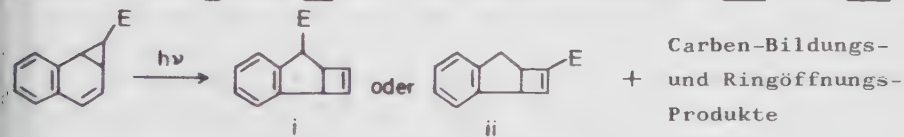


der Bindung b denkbare Produkte haben wegen der sterischen Hinderung zwischen X (= E bzw. H) und der Methylgruppe am Dreiring im primär entstehenden Norcaradien i vermutlich keine Chance. Gestützt wird dieser Mechanismus durch den Nachweis von 278 als Zwischenprodukt der Photolyse von 243^{*)}. Da die Bildung von 278 schneller ist als die Cyclisierung zu 271 und 272, kann 278 bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle erkannt werden. Bricht man z.B. die Belichtung von 243 ab, sobald die Ausgangsverbindung ganz umgesetzt ist (nach ca. 30 min), so erhält man ein 3:2-Gemisch von 278 und 271. Eine hieraus durch wiederholte PSC an Kieselgel gewonnene Probe 278 war identisch mit dem

^{*)} Entsprechendes gilt für die Belichtung von 255.

Thermolyseprodukt aus 271 (s. Kap. 9.4.2). Die photochemische oder thermische Bildung von 278 aus evtl. zuerst gebildetem 271 kann ausgeschlossen werden, da 271 unter den Reaktions- und Aufarbeitungs-Bedingungen völlig stabil ist.

Für die photochemische Isomerisierung von Cycloheptatrienen zu den entsprechenden Bicyclo[3.2.0]heptadienen sind zahlreiche Beispiele bekannt (218). Allerdings kann die Reaktion je nach Substitution auch zu einem Gleichgewicht zwischen Mono- und Bicyclus führen (84a) oder den umgekehrten Verlauf nehmen (219). Der Schritt 243 $\rightarrow$ 277 stellt eine photochemische Variante der Berson-Willcott-Umlagerung (220) dar^{*)}. Vergleichbare Reaktionen waren zu Beginn dieser Arbeit noch wenig bekannt (222). Bei der in letzter Zeit intensiv untersuchten Photolyse von Benzonorcaradienen (223) treten in den teilweise sehr komplexen Gemischen neben Carben-Bildungs- und Ringöffnungs-Produkten auch Umlagerungsprodukte i oder ii auf, für deren Bildung ein 271 bzw. 272



analoger Reaktionsmechanismus angenommen wird.

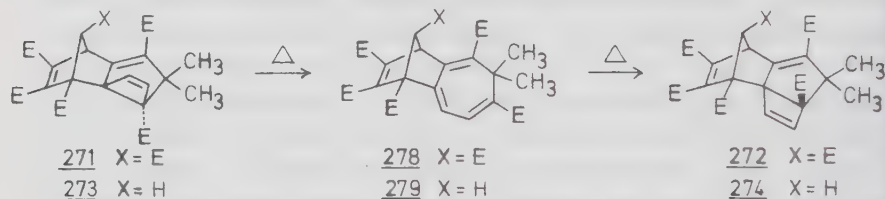
Nach jüngsten Ergebnissen von KATO et al. (224) verläuft die primär erfolgende suprafaciale [1,5]-Kohlenstoffverschiebung unter Orbital-Symmetrie-Kontrolle, d.h. unter Inversion am wandernden Zentrum.

Der im Vergleich zu 255 zunächst überraschend einheitliche Verlauf der Photolyse von 243 läßt sich plausibel mit sterischen Wechselwirkungen zwischen dem C-12-Ester und einer Methylgruppe erklären, die nach dem Modell die Cyclisierung 278 $\rightarrow$ 272 gegenüber 278 $\rightarrow$ 271 stark erschweren.

^{*)} Der Mechanismus der (thermischen) Berson-Willcott-Umlagerung wurde in jüngster Zeit von KLÄRNER eingehend untersucht (221).

9.4.2. Thermolyse der Photoprodukte

271 wird bei 150°C in 6 min quantitativ zu 278 isomerisiert. Die relativ milden Bedingungen für diese disrotatorische - nach Orbital-Symmetrie-Überlegungen "verbotene" - thermische Cyclobuten-Ringöffnung entsprechen den bekannten Einflüssen von Ringspannung und Substitution.



Analytische und spektroskopische Daten sowie die Struktur des Ausgangsproduktes sichern die Struktur 278. Die vier Doppelbindungen geben im ^{13}C -NMR-Spektrum Anlaß zu Signalen bei $\delta = 143.6, 142.3, 137.5, 134.0, 132.4, 130.9, 126.1$ und 126.0 . Das relativ langwellige Maximum im Elektronenspektrum λ_{max} (EtOH) = 305 nm ($\epsilon = 5350$) deutet wie bei 201 (vgl. Kap. 9.2) auf einen praktischen ebenen Cycloheptatrienring hin.

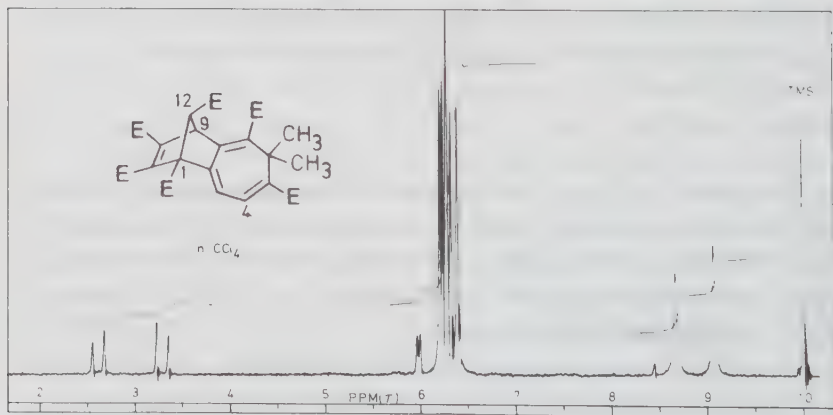


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum von 278 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

3-H, 4-H $\tau = 2.60$ und 3.27 (AB, $J_{3,4} = 7.5$ Hz)

9-H	= 5.98 (d, $J_{9,12} = 2.0$ Hz)
OCH ₃	= 6.19 (s, 3H), 6.22 (s, 3H), 6.26 (s, 6H), 6.32 (s, 3H), 6.38 (s, 3H)
12-H	= durch die Ester verdeckt
CH ₃	= 8.67 (s, 3H), 9.07 (s, 3H)

Die Zuordnung von 9-H ergibt sich aus dem Vergleich mit 279.

Die Thermolyse von 273 und 274 verläuft analog zu der von 271. Orientierende Versuche ergaben für beide Isomere praktisch identische Umsetzungsbedingungen. Die struktursichernden Daten für 279 entsprechen denen von 278. 12s-H und 12a-H lassen sich aufgrund des Vergleichs mit 255, 273 und 274 zuordnen. Wie 278 liegt auch 279 ausschließlich als Cycloheptatrien vor.

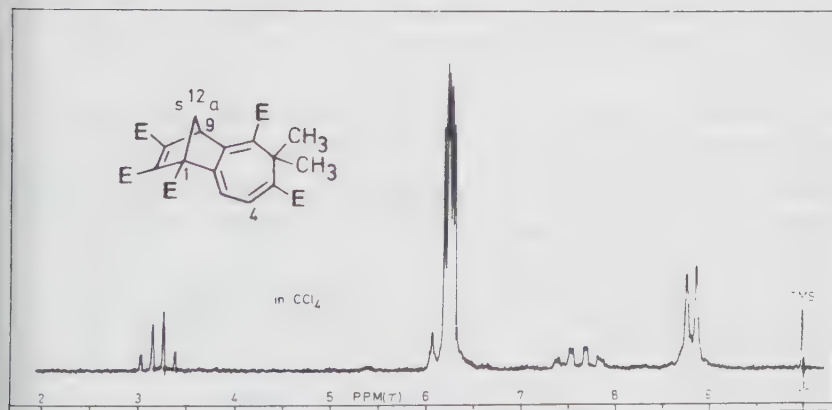


Abb. 31: ¹H-NMR-Spektrum von 279 (60 MHz); E = CO₂CH₃.*)

3-H, 4-H	$\tau = 3.12$ und 3.31 (AB, $J_{3,4} = 7.0$ Hz)
9-H	= 6.08 (m)
OCH ₃	= 6.21, 6.24, 6.26, 6.28, 6.31 (je s, 3H)
12s-H, 12a-H	= 7.48 und 7.73 (AB, $J_{12a,12s} = 8.5$ Hz, $J_{9,12a} = J_{9,12s} = 1.6$ Hz)
CH ₃	= 8.78 (s, 3H), 8.88 (s, 3H)

*) Leichte bereits in den Ausgangsverbindungen 273 und 274 enthaltene Verunreinigungen ließen sich durch PSC an Kieselgel nicht entfernen.

9.5. Diskussion

Bei den voranstehend beschriebenen Verbindungen mit Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-Struktur konnte in keinem Fall ein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Valenztautomeren nachgewiesen werden. Zur Erklärung dieses Phänomens sei kurz auf die in jüngster Zeit intensiv untersuchte Abhängigkeit des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts von der Art der Substituenten eingegangen (225). Während der direkte Nachweis von Norcaradien beim



Cycloheptatrien selbst bislang nicht möglich war, sind inzwischen zahlreiche Derivate bekannt, bei denen das Gleichgewicht ganz oder teilweise nach rechts verschoben ist. Eine Stabilisierung der Norcaradienform läßt sich erreichen durch:

- 1.) Einbeziehung einer oder beider Doppelbindungen in ein aromatisches System z.B. in 280.
- 2.) Überbrückung der Kohlenstoffatome 1 und 6 durch einen Ring geeigneter Größe (Klammereffekt) z.B. in 281.
- 3.) Spreizung des externen Winkels am Methylenkohlenstoff C-7 z.B. in 282. (Elektronische Effekte spielen hier sicher eine bedeutende Rolle).
- 4.) Einbau geeigneter Substituenten z.B. in 283.



280



281



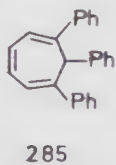
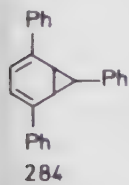
282



283

Für die Substituenteneffekte werden elektronische und sterische Faktoren diskutiert. Dabei vermögen insbesondere π -Akzeptoren als Substituenten an C-7 in bisektischer Anordnung die Norcaradienform nachhaltig zu stabilisieren (z.B. in 283) (226). Diesen Effekt wurde von HOFFMANN (103) durch einfache MO-Argumente

erklärt. Die Stabilisierung des Norcaradiens beruht danach auf einem Elektronentransfer aus dem antisymmetrischen besetzten Walsh-Orbital des Dreirings im Norcaradien in das antisymmetrische Orbital des Akzeptors. Hierdurch wird die Elektronendichte im antisymmetrischen - im Bereich der C-1/C-6-Bindung antibindenden - Walsh-Orbital vermindert und diese Bindung stabilisiert. Umgekehrt soll ein π -Donator als Substituent in 7-Position das Norcaradien relativ zum Cycloheptatrien destabilisieren^{*)}.



Daß aber auch Substituenten in den Positionen 1 bis 6 das Gleichgewicht stark beeinflussen können, zeigt sich am Beispiel von 284 und 285, bei denen die jeweiligen Valenztautomeren nicht nachweisbar sind (225).

Im Falle von 243, bei dem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch im Temperaturbereich von -60°C bis $+170^\circ\text{C}$ kein Gleichgewicht mit der Cycloheptatrienform 244 nachweisbar ist, lassen sich die Substituenteneinflüsse auf die Stabilität von 243 bzw. 244 im einzelnen



nicht abschätzen. Der wesentlichste Grund für die Begünstigung von 243 im Gleichgewicht dürfte in der Destabilisierung von 244 infolge der Ausbildung eines gespannten Norbornadienanteils liegen. So weist Norbornadien nach den in Tabelle 7 zusammengefaßten Literaturangaben eine deutlich höhere Spannungsenergie auf als Norbornen. Obwohl die Spannungsenergiewerte der verschiedenen Arbeitskreise aufgrund der Verwendung unterschiedlicher

^{*)} Im Gegensatz dazu beschrieben CAIRNCROSS et al. kürzlich ein erstes Beispiel für die Stabilisierung der Norcaradienform relativ zur Cycloheptatrienform durch einen π -Donator an C-7 (227).

Tab. 7: Spannungsenergien von Norbornadien und Norbornen in kcal/mol.

	25.6	29.0	34.7
	17.6	22.8	27.2
Δ	8.0	6.2	7.5
Lit.	(87)	(89)	(86)

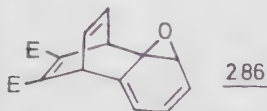
Sätze von Bindungs- bzw. Gruppeninkrementen stark voneinander abweichen, ist die Differenz zwischen den Werten für Norbornen und Norbornadien mit 6.2, 7.5 und 8.0 kcal/mol relativ konstant. Eine exocyclische Doppelbindung im Norbornen (wie in 243) sollte diese Energiedifferenz nicht wesentlich verringern, da nach Untersuchungen von TURNER (89) endocyclische Doppelbindungen in Fünf- und Sechs-Ringen nur geringfügig stabiler (0.9 bzw. 2.4 kcal/mol) sind als exocyclische.

Die Frage, ob die Substituenten in 243 den Energieunterschied zwischen 243 und 244 vergrößern oder verkleinern, muß offen bleiben. Eine wesentliche Verringerung (d.h. eine Stabilisierung der Cycloheptatrienform) ist aber ausgeschlossen, da in diesem Fall 244 wegen der Begünstigung durch den Entropiefaktor^{*)} zumindest bei hoher Temperatur nachweisbar sein müßte.

Durch Variation der Substituenten in 243 (insbesondere am Dreiring C-4) konnte die jeweilige Cycloheptatrienform nicht nachweisbar stabilisiert werden (vgl. Kap. 8).

*) Diese Annahme ist plausibel, da die Entropiedifferenz zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien bei 7,7-disubstituierten Systemen in der Regel positiv ist, was aufgrund der größeren Starrheit des Bicyclus auch verständlich ist (225a).

Ein zu 243 analoges Beispiel stellt das Arenoxid 286 dar, bei dem eine Valenzisomerisierung zum Oxepin-Derivat nicht nachweisbar ist. Verantwortlich ist hierfür nach KLÄRNER (228), daß die im Arenoxid 286 vorliegende Dihydrobarreleneinheit mit einer exocyclischen Doppelbindung in die energiereichere (ca. 9.6 kcal/mol) Barreleneinheit übergehen müßte, so daß bei dem ohnehin geringen Energieunterschied von Benzoloxid und Oxepin das Gleichgewicht zur Seite des Arenoxids 286 verschoben ist.

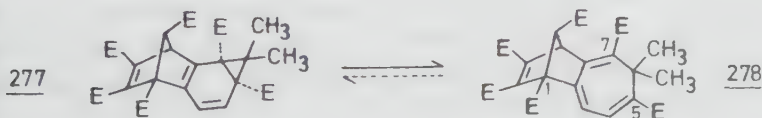


In Übereinstimmung mit der Diskussion für 243 kann bei dem durch Hydrierung der C-10/C-11-Doppelbindung in 243 gebildeten 261 im Temperaturbereich von -75°C bis $+180^{\circ}\text{C}$ nur die Cycloheptatrienform nachgewiesen werden (vgl. auch das Diazomethanaddukt 267).



Ungeklärt bleibt, ob die Begünstigung von 261 im Gleichgewicht ausschließlich dem Entropiefaktor zuzuschreiben ist, oder ob hier die Cycloheptatrienform auch die energieärmere Komponente ist.

Hingegen sollte die Cycloheptatrienform 278 im Vergleich zu 277 wesentlich energieärmer sein. Anders als bei 243 $\rightleftharpoons$ 244 liegt hier die energiereiche Norbornadieneinheit im Norcaradien 277 vor. Die Estersubstituenten an C-5 und C-7 sollten darüberhinaus 278 aus sterischen und elektronischen Gründen beträchtlich stabilisieren. In Übereinstimmung damit fand sich zwischen -60°C und $+180^{\circ}\text{C}$ kein Hinweis auf 277, zumal auch der Entropiefaktor die Cycloheptatrienform 278 begünstigt.



10. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Durch Diels-Alder-Reaktion von 6,6-Dimethylfulven mit Dicyanacetylen bzw. von 6-Monomethylfulven mit ADM wurden die exo-Methylenbornadiene 53 bzw. 59 dargestellt.
- 2) Die ^{13}C -NMR-Daten der exo-Methylenbornadiene 49, 50, 53, 59, 68, 69 und 70 wurden bestimmt und im Zusammenhang mit weiterem Vergleichsmaterial in Hinblick auf eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen der semicyclischen und den endocyclischen Doppelbindungen diskutiert.
- 3) Die Photolyse von 53 und 59 führt in hohen Ausbeuten zu den exo-Methylenquadricyclanen 84 und 85. Im Gegensatz zu 40 läßt sich 84 fast quantitativ thermisch zum Norbornadien zurückisomerisieren.
- 4) Ozonolyse von 84 ergibt das Quadricyclanon 123. Die CO-Eliminierung zu Phthalodinitril verläuft unter milderer Bedingungen als beim Diester 43.
- 5) Cycloadditionsreaktionen an exo-Methylenquadricyclane wurden untersucht. Bei Verwendung acetylenischer Dienophile erhält man in z.T. empfindlicher Abhängigkeit von den Substituenten im Quadricyclan (insbesondere an der Methylen-doppelbindung), der Reaktivität des eingesetzten Acetylen-Derivats und der Reaktionstemperatur 1:1- oder 1:2-Addukte bzw. Gemische. Für die wahrscheinlich synchron verlaufende 1:1-Addition wird ein exo-Angriff des Dienophils an die Positionen 6 und 7 des Quadricyclans bewiesen (lediglich bei 83 beobachtet man als Nebenreaktion auch einen 1/5-Angriff).
- 6) Durch Addition von ADM und Dicyanacetylen an die Quadricyclanone 43 und 118 wurden die Cyclooctatetraen-Derivate 185, 189 und 192 gewonnen. Die Isolierung der tricyclischen Ketone 184 und 191 unter milden Bedingungen und kinetischer Reaktionskontrolle beweist einen exo-Angriff des Dienophils an die Positionen 6 und 7 des Quadricyclanons. Die Grenzen und Anwendbarkeit dieses Verfahrens als Zugang zu Cyclooctatetraen-Derivaten werden diskutiert.

- 7) Die Photolyse 153 $\rightarrow$ 212 wird über einen Radikal-Mechanismus erklärt. 212 läßt sich thermisch zu 220 isomerisieren.
- 8) Das Thermolyseverhalten einiger nach 5) zugänglicher 1:1-Addukte wurde untersucht. Die im Falle der Isopropyliden-Derivate 153, 155, 156, 164, 159, 160 und der Ethyliden-Verbindung 169 erhaltenen Gemische werden durch Cope-Umlagerung und nachfolgende [1,5]-H-Verschiebung bzw. Cyclobutenring-Öffnung erklärt. Der Mechanismus wird insbesondere durch die bei Abfangversuchen isolierten Produkte belegt. Bei der Oxidation des aus 169 resultierenden Thermolysegemisches konnte die Bildung des Azulens 231 wahrscheinlich gemacht werden.
- 9) Bildungsmechanismus und Struktur des 1:2-Adduktes 243 aus 40 und ADM werden aufgrund spektroskopischer und chemischer Informationen abgeleitet. Mehrere zu 243 analoge Addukte wurden dargestellt. Gründe für das Vorliegen dieser Verbindungen in der Norcaradienform werden diskutiert.
- 10) Das chemische Verhalten der 1:2-Addukte 243 und 255 wurde studiert. Hydrierung (Deuterierung), Diazomethan-Addition und Photolyse führen in z.T. sehr guten Ausbeuten zu definierten Verbindungen. Die Photoprodukte 271 bzw. 273 und 274 lassen sich thermisch praktisch quantitativ zu 278 bzw. 279 isomerisieren.
Der Nachweis von 278 bzw. 279 als Zwischenprodukte der Photolyse von 243 bzw. 255 steht in Einklang mit einer primär erfolgenden photochemischen Berson-Willcott-Umlagerung.

11. EXPERIMENTELLER TEIL

Folgende Geräte wurden benutzt:

- ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz: Varian A-60 und A-60 D
100 MHz: Varian HA-100
180 MHz: Bruker HX-180 R
270 MHz: Bruker HX-270
- ^{13}C -NMR-Spektren: 25.2 MHz: Varian XL 100/15 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$)
Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, bin ich für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.
- IR-Spektren: Beckmann IR 5 A, Perkin-Elmer PE 125, Perkin-Elmer Infracord.
- UV-Spektren: Spektralphotometer Zeiss DMR 21
- Massenspektren: Atlas CH-4
- Schmelzpunkte: Monoscop IV der Fa. H. Bock, Frankfurt/Main und Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz.
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
- Tauchlampen für Bestrahlungen:
Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81 (80 Watt)
Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 (150 Watt)
Hg-Hochdruckbrenner Hanovia 679A-36 (450 Watt)
Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 2024 (2000 Watt)
- Die Bestrahlungen wurden in Tauchapparaturen mit einem wassergekühlten, auswechselbaren Stutzen - wahlweise Pyrex-, Vycor- oder Quarzglas - durchgeführt.
- Die Elementaranalysen wurden in den analytischen Abteilungen des Chemischen Laboratoriums und des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg angefertigt.
- Die Ausbeuten wurden, falls nicht anders vermerkt, am isolierten Produkt bestimmt.
- Als Adsorbentien für die Säulenchromatographie wurden verwendet:

Kieselgel Woelm 0.05 - 0.20 mm oder Aluminiumoxid Woelm 200 (sauer, neutral oder basisch).

Bei der präparativen Schichtchromatographie (PSC) wurden in der Regel 100 - 200 mg Substanz auf Platten von 20 x 20 cm Größe aufgetragen, die mit 20 g Kieselgel (Merck PF₂₅₄) beschichtet waren.

Für die Mithilfe bei den Untersuchungen und Messungen danke ich sehr herzlich:

Herrn G. Fehrenbach, Herrn M. Froom, Herrn Dr. D. Hunkler, Herrn Dr. W. Karl, Frau K. Keller, Frau R. Leppert, Herrn Dr. H.H. Limbach, Frl. K. Menz, Herrn G. Schwander, Frau E. Stang, Herrn O. Windisch, Herrn Dipl.-Chem. J. Wörth.

2,3-Dicyan-7-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (53)

Zu der Lösung von 0.76 g (10.0 mmol) Dicyanacetylen in 20 ml CCl₄ gibt man bei Raumtemperatur 1.06 g (10.0 mmol) Dimethylfulven 48 in 20 ml CCl₄. Die Mischung färbt sich sofort dunkelbraunschwarz. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Methanol auf und erhält 1.51 g (83 %) farblose Kristalle 53.

Schmp. 126 - 127°C (vgl. Lit. 54).

Neben 53 bilden sich ca. 5 - 10 % 54, das wegen seiner viel geringeren Löslichkeit in Methanol leicht durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann. Schmp. 217 - 218°C. Ab 195°C Gelbfärbung und beginnende Zersetzung.

53:

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 332 (570), 243 nm (6200).

IR (KBr) (Abb. 32): 3020, 2990, 2930, 2910, 2850 (C-H), 2220 (C≡N), 1580, 1550 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): τ = 3.05 ($\underline{\text{AA}}'\text{XX}'$, 2H), 5.55 ($\underline{\text{XX}}'\text{AA}'$, 2H), 8.50 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.2 (C-7), 141.6 (C-5, C-6), 140.7 (C-2, C-3), 113.2 (C≡N), 103.7 (C-8), 55.2 (C-1, C-4), 18.3 (CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (182.2)	Ber.	C	79.09	H	5.53	N	15.38
	Gef.	C	79.01	H	5.96	N	15.29

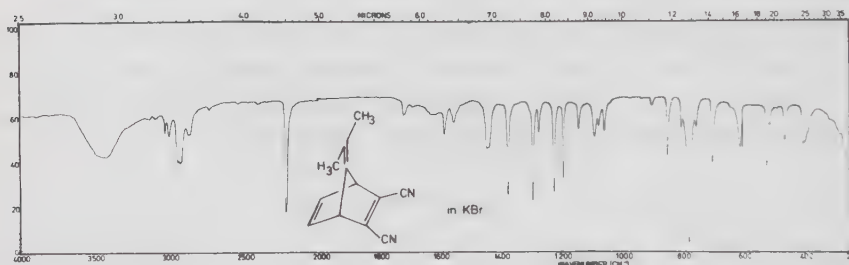


Abb. 32: IR-Spektrum von 53.

54:

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 243 nm (sh, 1000).

IR (KBr) (Abb. 33): 2970, 2940, 2910, 2850 (C-H), 2230 cm^{-1} (C≡N).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): τ = 3.35 ($\underline{\text{AA}}'\text{XX}'$, 2H), 4.03 ($\underline{\text{AA}}'\text{XX}'$, 2H), 6.29 ($\underline{\text{XX}}'\text{AA}'$, 2H), 6.67 ($\underline{\text{XX}}'\text{AA}'$, 2H), 8.31 (s, 6H), 8.56 (s, 6H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (288.4)	Ber.	C	83.29	H	6.99	N	9.72
	Gef.	C	83.46	H	7.08	N	9.70

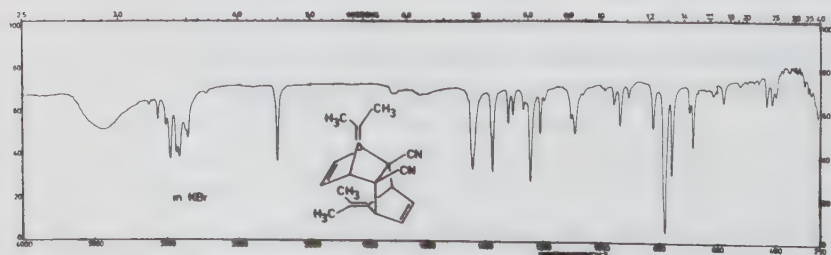


Abb. 33: IR-Spektrum von 54.

7-Ethyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-
dimethylester (59)

9.2 g (0.10 mol) 6-Methylfulven und 17.0 g (0.12 mol) ADM werden in 50 ml CCl_4 gelöst und 1.5 h auf 70°C erhitzt. Nach Abziehen des CCl_4 erhält man ein hellbraunes Öl, das destilliert wird.

Fraktion a: ADM, Sdp. $35 - 40^\circ\text{C}/0.05$ Torr

Fraktion b: 59 als gelbes Öl, Sdp. $98 - 101^\circ\text{C}/\text{Klebevakuum}$

Ausbeute: 7.5 g (32 %)

Da die Verluste von 59 bei der Destillation groß sind, reinigt man das Reaktionsgemisch bei kleineren Ansätzen (ca. 5 g Reaktionsgemisch) besser durch Säulenchromatographie an Kieselgel (7 x 4 cm) mit Benzol. Zuerst eluiert man ADM, danach ziemlich sauberes 59, das durch wiederholte Chromatographie rein erhalten wird.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 290 nm (1000).

IR (Film) (Abb. 34): 3000, 2950, 2920, 2860 (C-H), 1720 (C=O), 1620, 1550 cm^{-1} (C=C).

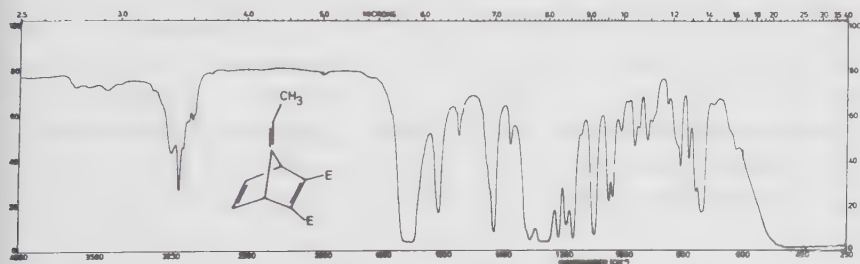


Abb. 34: IR-Spektrum von 59; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.05 (m, 2H), 5.52 - 5.70 (m, 1H), 5.75 (q, 1H, J = 7.0 Hz), 5.83 - 6.0 (m, 1H), 6.27 (s, 6H), 8.52 (d, 3H, J = 7.0 Hz).

(60 MHz, C_6D_6): τ = 3.23 (m, 2H), 5.44 - 5.60 (m, 1H), 5.90 (q, 1H, J = 7.0 Hz), 5.8 - 5.97 (m, 1H), 6.56 (s, 6H), 8.74 (d, 3H, J = 7.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.1 (C-7), 164.6 (C=O), 151.8, 150.6 (C-2, C-3), 142.2, 141.5 (C-5, C-6), 92.9

(C-8), 56.5 (C-1), 52.0 (OCH ₃), 51.9 (C-4), 12.2 (CH ₃)		
C ₁₃ H ₁₄ O ₄ (234.2)	Ber. C 66.65	H 6.02
	Gef. C 66.28	H 6.05

Für die folgenden, nach bekannten Vorschriften dargestellten Norbornadiene wurden die ¹³C-NMR-Daten bestimmt (vgl. auch Lit. 64):

7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (49) (52):

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 164.9 (C=O), 162.1 (C-7), 151.8 (C-2, C-3), 142.3 (C-5, C-6), 100.0 (C-8), 53.5 (C-1, C-4), 52.0 (OCH₃), 15.5 (CH₃).
¹J_{C-5,H} = 175 Hz, ¹J_{C-1,H} = 153.5 Hz, ¹J_{C-11,H} = 148 Hz, ¹J_{C-9,H} = 129 Hz. Die Unterscheidung zwischen C-7 und C=O ist durch Aufnahme des unentkoppelten Spektrums möglich. Dabei wird das Signal bei δ = 164.9 ppm zu einem Quartett (J = 4 Hz) mit Triplet-Feinstruktur (J = ca. 1 Hz) und das Signal bei δ = 162.1 ppm zu einem Septett (J = 6 Hz) mit Triplet-Feinstruktur (J = 4 Hz). Durch selektive Doppelresonanz [Einstrahlen bei τ = 6.2 (OCH₃) im ¹H-NMR-Spektrum] wird das Signal bei 164.9 völlig entkoppelt.

7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester (50) (52):

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 164.8 (C=O), 164.1 (C-7), 154.4 (C-3), 148.0 (C-2), 143.4, 141.0 (C-5, C-6), 97.9 (C-8), 51.8, 50.1 (C-1, C-4), 51.4 (OCH₃), 18.5, 18.3 (CH₃).

7-Isopropyliden-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (68) (229):

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 161.2 (C-7), 142.3 (C-5, C-6), 121.9 (CF₃), 100.8 (C-8), 52.3 (C-1, C-4), 18.3 (CH₃). ¹J_{C,F} = 271 Hz. Die Signale für C-2 und C-3 wurden wegen zu geringer Intensität (Kopplung mit Fluor) nicht beobachtet.

7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (69) (52):

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 163.9 (C=O), 158.8 (C-7), 150.6 (C-2, C-3, C-5, C-6), 105.6 (C-8), 56.3 (C-1, C-4), 52.4 (OCH_3), 18.6 (CH_3).

7-Benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (70) (52):

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.6* (C=O), 164.0* (C-7), 151.2 (C-2, C-3), 142.3 (C-5, C-6), 139.2 (C-1', C-1''), 129.7** (C-2', C-6', C-2'', C-6''), 128.1** (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 126.9 (C-4', C-4''), 112.9 (C-8), 54.8 (C-1, C-4), 52.1 (OCH_3). Die mit * markierten Zuordnungen sind vertauschbar.

1,5-Dicyan-3-isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (84)

550 mg (5.12 mmol) 53 werden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Man fügt 220 ml wasserfreien Ether hinzu und bestrahlt bei -20°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q81; Pyrexfilter). Nach ca. 5 h ist die Reaktion beendet (UV-Kontrolle). $^1\text{H-NMR}$ - und DC-Analyse des nach dem Abziehen des Lösungsmittels anfallenden Rohproduktes lassen keine Verunreinigungen erkennen. Aus Methanol erhält man 511 mg (93 %) farblose Kristalle. Schmp.: oberhalb 130°C Gelbfärbung und Zersetzung.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 220 nm (15700).

IR (KBr) (Abb. 35): 3080, 2990, 2910, 2850 (C-H), 2220 (C $\equiv$ N), 1700 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): τ = 7.07 - 7.32 (AA'BB', 4H), 8.04 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 130.4 (C-3, C-8), 116.2 (C $\equiv$ N), 31.8, 27.3 (C-2, C-4, C-6, C-7), 22.4 (CH_3), 15.3 (C-1, C-5). Bei hoher Auflösung ergeben C-3 und C-8 zwei getrennte Signale ($\Delta\nu$ = ca. 1 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (182.2)	Ber.	C	79.09	H	5.53	N	15.38
	Gef.	C	79.10	H	5.85	N	15.49

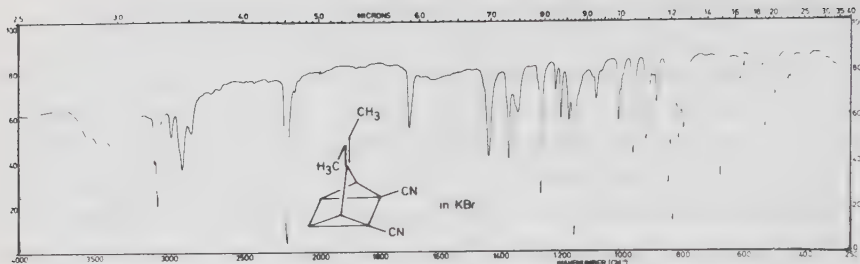


Abb. 35: IR-Spektrum von 84.

Thermolyse von 84:

100 mg (0.55 mmol) 84 werden mit 0.3 ml säurefreiem Perchlorbutadien im NMR-Röhrchen 5 h auf 133°C erhitzt. Außer dem fast quantitativ gebildeten 53 ist ¹H-NMR-spektroskopisch kein weiteres Produkt nachweisbar. Die Halbwertszeit der Isomerisierung 84 → 53 beträgt ca. 60 min.

Das so gewonnene 53 ist identisch mit dem voranstehend beschriebenen Produkt der Cycloaddition von Dicyanacetylen an Dimethylfulven.

3-Ethyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (85)

Die Lösung von 3.7 g (15.8 mmol) 59 in 450 ml wasserfreiem Ether wird bei -20°C 4.5 h belichtet (Hanovia 450 Watt-Lampe, Pyrexfilter, UV-Kontrolle). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Man erhält 3.55 g (96 %) farblose Nadelchen. Schmp.: 91°C.

UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 215 nm (13800).

IR (KBr) (Abb. 36): 3000, 2955 (C-H), 1720, 1700 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 4.31 (q, 1H, J = 7.0 Hz), 6.33 (s, 3H), 6.35 (s, 3H), 7.30 - 7.50 (m, 3H), 7.58 - 7.75 (m, 1H), 8.10 (d, 3H, J = 7.0 Hz).

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.8, 169.7 (C=O), 140.4 (C-3), 116.9 (C-8), 51.6 (OCH_3), 37.7 (C-2), 33.3 (C-4), 32.0, 31.2 (C-1, C-5), 29.1, 28.5 (C-6, C-7), 15.7 (CH_3).

Vgl. auch die Werte für 40 und 83.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (234.2)	Ber.	C	66.65	H	6.02
	Gef.	C	66.34	H	6.16

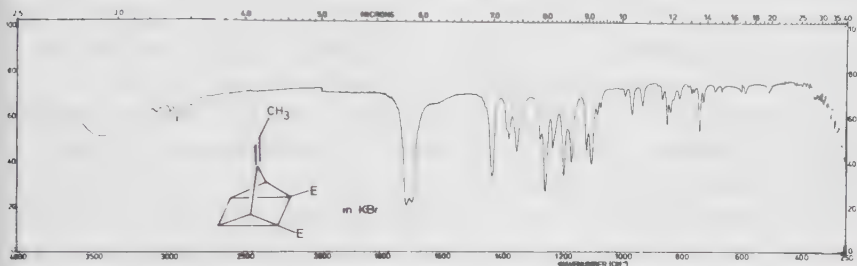


Abb. 36: IR-Spektrum von 85; E = CO_2CH_3 .

Für die folgenden, nach bekannten Vorschriften dargestellten Quadricyclane wurden die ^{13}C -NMR-Daten bestimmt (vgl. auch Lit. 64):

3-Benzhydryliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (38) (52):

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.8 (C=O), 142.0 (C-1', C-1''), 140.0 (C-3), 136.4 (C-8), 130.1, 128.2 (C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 127.3 (C-4', C-4''), 51.8 (OCH_3), 36.8 (C-2, C-4), 32.5 (C-1, C-5), 29.5 (C-6, C-7).

3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (40) (52):

Die bei (52) angegebene Vorschrift wurde auf größere Ansätze übertragen:

- a) Die Lösung von 6.0 g (24.2 mmol) 49 in 650 ml wasserfreiem Ether wurde bei -20°C belichtet (Hanovia 450 Watt-Lampe, Vycorfilter, UV-Kontrolle, ca. 5 h). Ausbeute: 5.1 g (85 %). Bei Verwendung eines Pyrexfilters erhält man 40 fast quantitativ. Bestrahlungsdauer ca. 16 h.

b) Die Lösung von 15.0 g (60.4 mmol) 49 in 2000 ml wasserfreiem Ether wurde bei 0°C belichtet (Hanau 2000 Watt-Lampe, Vycorfilter, UV-Kontrolle, ca. 4h).

Ausbeute: 11.4 g (76 %).

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.2 (C=O), 133.5 (C-3), 125.5 (C-8), 51.6 (OCH_3), 35.2 (C-2, C-4), 31.6 (C-1, C-5), 29.0 (C-6, C-7), 22.0 (CH_3). $^1\text{J}_{\text{C-6,H}} = 193$ Hz, $^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = 174$ Hz, $^1\text{J}_{\text{OCH}_3,\text{H}} = 137$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}_3,\text{H}} = 126$ Hz. Die Zuordnung erfolgte analog der bei 83.

3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester(83) (52):

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.6 (C=O), 136.4 (C-3), 122.0 (C-8), 51.3 (OCH_3), 34.7 (C-2), 31.6 (C-7), 30.3 (C-1), 23.0 (C-4), 22.1, 21.9 (CH_3), 19.0, 17.0 (C-5, C-6). $^1\text{J}_{\text{C-5,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-6,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-7,H}} = 190$ Hz, $^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = ^1\text{J}_{\text{C-4,H}} = 173$ Hz, $^1\text{J}_{\text{OCH}_3,\text{H}} = 147$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}_3,\text{H}} = 126$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-8,CH}_3} = 6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C-4,2-H}} = 8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C-2,4-H}} = 6.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C-9,10-H}} = 5$ Hz. Die Zuordnung der nicht-substituierten Gerüst-C-Atome erfolgte durch den Vergleich der $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten mit denen der Quadricyclanone 43 und 118, sowie durch die Berücksichtigung des Einflusses von Esterresten auf die chemische Verschiebung benachbarter C-Atome.

3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetramethylester (109) (52):

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.1 (C=O), 129.7 (C-3, C-8), 52.4 (OCH_3), 39.7 (C-1, C-5, C-6, C-7), 39.4 (C-2, C-4), 22.2 (CH_3). $^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = 175$ Hz, $^1\text{J}_{\text{OCH}_3,\text{H}} = 147$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}_3,\text{H}} = 125$ Hz.

3-Isopropyliden-1,5-bis(trifluormethyl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (229):

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 132.1 (C-3), 126.2 (C-8), 124.8 (CF_2), 29.9 (C-1, C-5), 28.4 (C-2, C-4), 22.1* (CH_3), 21.9* (C-6, C-7). $^1\text{J}_{\text{CF}_3,\text{F}} = 269$ Hz,

$$^2J_{C-1,F} = 43 \text{ Hz}, \quad ^3J_{C-2,F} = 6 \text{ Hz}.$$

Die mit * markierten Zuordnungen sind vertauschbar.

1,5-Dicyan-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}] heptan-3-on (123)

In die Lösung von 600 mg (3.29 mmol) 84 in 100 ml Methanol/Methylenchlorid (1:1) leitet man bei -65°C ein Ozon/Sauerstoffgemisch bis die berechnete Ozon-Menge aufgenommen worden ist^{*)}. Man gibt 0.5 ml Eisessig und 1 ml Wasser hinzu, entfernt das Kältebad und zieht das Lösungsmittel nach dem Auftauen im Rotationsverdampfer ab. Das rot-violette Öl wird mit Benzol/Acetonitril (7:3) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (6 x 4.5 cm) filtriert. Aus Methanol erhält man 314 mg (61 %) farblose Kristalle.

Die Aufarbeitung der Ozonide mit Zink/Eisessig führt wegen der Schwerlöslichkeit von 123 zu erheblichen Schwierigkeiten, so daß bei kleinen Ansätzen das obige Verfahren vorzuziehen ist.

Schmp.: ab 130°C Zersetzung unter CO-Abspaltung zu Phthalodinitril.

UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 303 (116), 215 nm (sh, 1100).

IR (KBr) (Abb. 37): 3100 (C-H), 2218 (C≡N), 1810, 1765 cm⁻¹ (C=O)

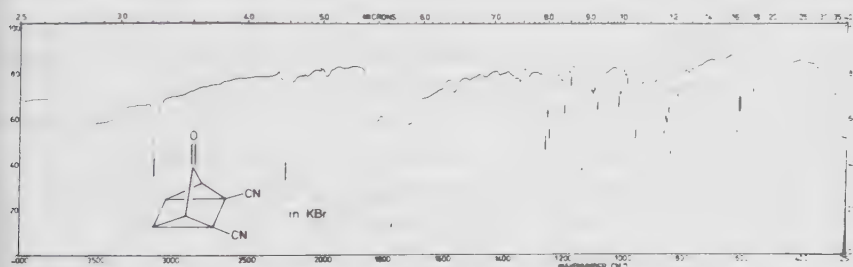


Abb. 37: IR-Spektrum von 123.

*) Wird die Reaktion nicht nach dem Einleiten der äquimolaren Ozon-Menge abgebrochen, so führen Nebenreaktionen (definierte Produkte konnten nicht beobachtet werden) zu einer drastischen Ausbeute-Verminderung. Bei einem Gasstrom von 20 l/h mit einem Ozongehalt von 20 mg/min betrug die Einleitungs-dauer 7 min 54 sec. Die Ozon-Gehaltsbestimmung erfolgte nach der Vorschrift im Organikum, S. 334, VEB-Verlag, Berlin 1970.

$$^1\text{H-NMR (60 MHz, CD}_3\text{CN): } \tau = 6.74 (\text{AA'BB'}, 2\text{H}), 7.76 (\text{BB'AA'}, 2\text{H})$$

$\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{O (156.1)}$	Ber.	C	69.28	H	2.58	N	17.96
	Gef.	C	69.03	H	2.65	N	17.62

Thermolyse von 123:

50 mg (0.32 mmol) 123 werden ohne Lösungsmittel 85 min auf 133°C erhitzt. Das gelbliche Thermolyseprodukt besteht nach DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle praktisch quantitativ aus Phthalodinitril.

Für die folgenden, nach bekannten Vorschriften dargestellten Quadricyclanone wurden die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten bestimmt (vgl. auch Lit 64):

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on-1,5-dicarbonsäuredimethylester (43) (75):

$^{13}\text{C-NMR (25.2 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta (\text{ppm}) = 207.8 (\text{C-3}), 167.4 (\text{C=O}), 52.2 (\text{OCH}_3), 31.1 (\text{C-1, C-5}), 30.5 (\text{C-2, C-4}), 26.9 (\text{C-6, C-7}).$ $^1\text{J}_{\text{C-6,H}} = 200 \text{ Hz}, ^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = 183 \text{ Hz}, ^1\text{J}_{\text{OCH}_3,\text{H}} = 147.5 \text{ Hz}, ^3\text{J}_{\text{C-2,4-H}} = 6 \text{ Hz}.$ Die Zuordnung folgt aus den Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{C,H}}$. Sie ist durch selektive Entkopplungsexperimente gesichert.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on (118) (112):

$^{13}\text{C-NMR (25.2 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta (\text{ppm}) = 217.8 (\text{C-3}), 20.6 (\text{C-2, C-4}), 19.1 (\text{C-1, C-5, C-6, C-7}).$ $^1\text{J}_{\text{C-1,H}} = 193 \text{ Hz}, ^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = 178 \text{ Hz}, ^3\text{J}_{\text{C-2,4-H}} = 6 \text{ Hz}.$ Die Zuordnung folgt aus den Intensitäten. Sie ist durch selektive Entkopplungsexperimente bestätigt.

9-Isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (153)

Die Mischung von 12.4 g (0.05 mol) 40 und 22.0 g (0.155 mol) ADM wird 11 Tage unter Stickstoff auf 70°C erwärmt (40 ist erst nach 24 h vollständig gelöst). Das erhaltene gelbbraune Öl enthält neben überschüssigem ADM, ADM-Kondensationsprodukten, Polymeren und nicht definierten Nebenprodukten (zusammen ca. 20%) 40 (3 %), 153 (50 %), 243 (10 %), 245 (10 %) und 247 (7 %). Überschüssiges ADM wird mit der Diffusionspumpe bei max. 70°C Badtemperatur so weit wie möglich abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit 20 ml Methanol versetzt. Nach Zugabe von Impfkristallen 153 und mehrtägigem Stehenlassen in der Tiefkühltruhe erhält man nach dem Umkristallisieren 7.1 g (36 %) farblose Kristalle 153. Evtl. mitauskristallisierendes 243 kann aufgrund seiner geringeren Löslichkeit in Methanol durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. Zur weiteren Aufarbeitung der Mutterlauge siehe bei 245.

Die Impfkristalle 153 werden durch evtl. mehrfach wiederholte PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 und Kristallisation aus Methanol gewonnen. (R_F 153 = 0.61; R_F 243 = 0.45).

Schmp.: 111 - 112°C; ab ca. 120°C verfärbt sich die Schmelze violett.

UV (CH₃CN): ϵ_{290} = 900, ϵ_{280} = 1500, ϵ_{265} = 3000, ϵ_{220} = 13000.
IR (KBr) (Abb. 38): 2950 (C-H), 1730, 1715, 1700 (C=O), 1635, 1605 cm⁻¹ (C=C).

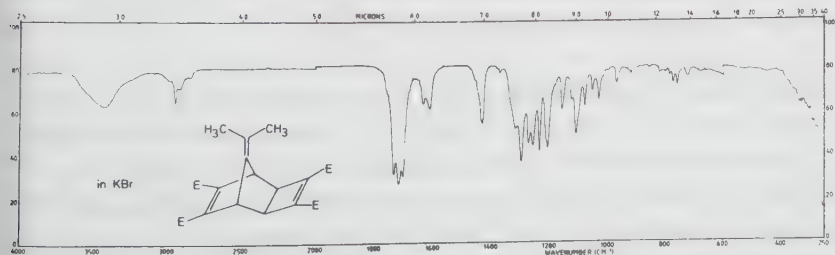


Abb. 38: IR-Spektrum von 153; E = CO₂CH₃.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 6.22 (s, 12H), 6.33 (s, 2H),
7.14 (s, 2H), 8.45 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.6, 161.5 (C=O), 144.9,
144.2 (C-7/C-8, C-3/C-4), 138.0 (C-9), 121.8 (C-10), 52.2,
51.9 (OCH_3), 45.5, 44.8 (C-1/C-6, C-2/C-5), 19.4 (CH_3).

Bemerkung: Das Verhältnis der gebildeten Produkte hängt sehr empfindlich von den Reaktionsbedingungen ab (Temperatur, Mengen-Verhältnis der Reaktanden und Reaktionsdauer). Die Durchführung der Reaktion in einem Lösungsmittel (z.B.: CCl_4 , Benzol, CH_3CN) hat keine höhere Ausbeute an 153 zur Folge, wohl aber geringe Verschiebungen im Verhältnis der Nebenprodukte 243, 245 und 247. Bei Raumtemperatur wird 40 in einem vierzehnfachen ADM-Überschuß langsam zum 1:1-Addukt 153 umgesetzt [NMR-Versuch: 70 mg (0.28 mmol) 40 in 600 mg (3.94 mmol) ADM gelöst]. 153 läßt sich erst nach ca. 30 Tagen gerade $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erkennen. Nach 120 Tagen sind ca. 50 % und nach 195 Tagen ca. 70 % 40 zu 153 umgesetzt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion sehr sauber ohne die Bildung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbarer Nebenprodukte.

Oberhalb 70°C sinkt die Ausbeute an 153 drastisch ab. Bei einer Reaktionstemperatur von 120°C ist das Bisaddukt 243 das einzige definierte und isolierbare Produkt (s. dort).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390.4)	Ber.	C	61.53	H	5.68
	Gef.	C	61.34	H	5.74

3,4-Dicyan-9-isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (155)

1.24 g (5.0 mmol) 40 werden in 10 ml CCl_4 gelöst und mit 1.5 g (19.7 mmol) Dicyanacetylen 20 h bei 70°C unter Stickstoff umgesetzt. Harzige Bestandteile des schwarzen Reaktionsgemisches werden durch Zugabe von Benzol/Essigester 8:2 in Lösung gebracht. Filtration dieser Lösung über eine Kieselgelsäule (5 x 4.5 cm) mit Benzol/Essigester 8:2 liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das in wenig Methanol aufgenommen wird.

Man erhält 1.41 g (87 %) farblose Kristalle.

Schmp.: ab 135°C Gelbfärbung; bei 150 - 156°C Zersetzung unter Violettärfärbung.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 220 nm (15200); $\epsilon_{290} = 810$.

IR (KBr) (Abb. 39): 2950 (C-H), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1730, 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

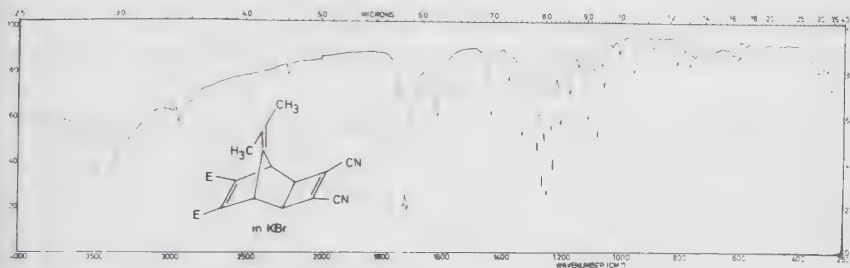


Abb. 39: IR-Spektrum von 155; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) τ = 6.17 (s, 6H), 6.21 (s, 2H),
6.85 (s, 2H), 8.32 (s, 6H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (324.3)	Ber.	C	66.66	H	4.97	N	8.64
	Gef.	C	66.65	H	5.18	N	8.43

9-Isopropyliden-3,4-bis(trifluormethyl)-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (156)

Die Lösung von 3.72 g (15.0 mmol) 40 in 10 ml Methylenchlorid wird mit 7.5 g (46.3 mmol) HFB 64 h bei 130°C Badtemperatur im Bombenrohr (30 x 2 cm; Eintauchtiefe 8 cm) erhitzt. Als Reaktionsrückstand erhält man ein zähes, gelbes Öl, das nach Ausweis seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus 40 und 156 im Verhältnis 55 : 45 und wenig undefinierten Nebenprodukten besteht. 40 läßt sich aus konzentrierter methanolischer Lösung weitgehend auskristallisieren (insgesamt werden ca. 2.0 g 40 zurückgewonnen). Das Restöl wird auf eine Kieselgelsäule (15 x 4 cm) gegeben. Mit Benzol eluiert man zuerst 100 mg eines gelben Öls (Gemisch undefinierter Verbindungen; R_F = ca. 0.8). Danach erhält man mit Benzol/Essigester 8:2 zunächst reines 156 und zum Schluß 40.

Ausbeute: 2.40 g (85 %) (bezogen auf umgesetztes 40).

Aus sehr wenig Methanol werden farblose Kristalle erhalten.

Schmp.: 70 - 71°C

Bei längeren Reaktionszeiten kann 40 zwar vollständig umgesetzt werden, jedoch wird die Reinigung von 156 durch den höheren Anteil an Nebenprodukten schwieriger.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 236 \text{ nm (sh, 3200)}$; $\epsilon_{290} = 430$.

IR (KBr) (Abb. 40): 2980, 2950, 2920, 2860 (C-H), 1720 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C).

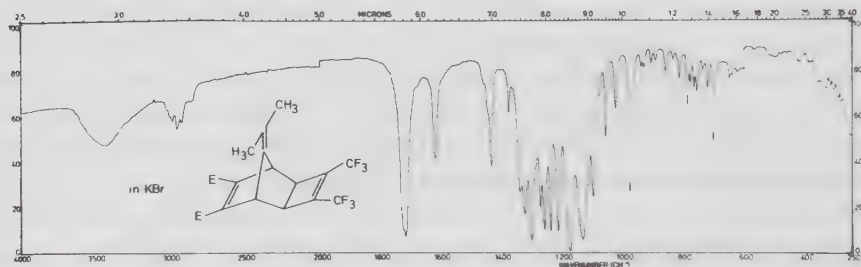


Abb. 40: IR-Spektrum von 156; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 6.24 \text{ (s, 6H)}$, 6.40 (s, 2H) ,
 7.10 (br. s, 2H) , 8.38 (s, 6H) .

C ₁₈ H ₁₆ F ₆ O ₄ (410.3)	Ber.	C	52.76	H	3.93
	Gef.	C	52.59	H	4.13

3,4-Dicyan-9-isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7-carbonsäure-methylester (159)

0.57 g (3.0 mmol) 83 werden in 1 ml wasserfreiem Brombenzol gelöst und 5 h unter Stickstoff mit 0.70 g (9.2 mmol) Dicyanacetylen bei 70°C umgesetzt, wobei sich nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums fast quantitativ 159 bildet. Das schwarze, teerartige Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig Benzol/Acetonitril 95 : 5 gelöst und zweimal über eine Kieselgelsäule (5 x 2 cm) filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das nach Zugabe von wenig Ether 0.62 g (78 %) farb-

lose Kristalle 159 liefert.

Evtl. erforderliche Impfkristalle sind nach PSC an Kieselgel mit Benzol/Acetonitril 95 : 5 durch Kristallisation aus Ether zugänglich.

Schmp.: 119 -120°C; ab 124°C färbt sich die Schmelze gelb.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 257 (sh, 2600), 241 (sh, 5200),
218 nm (14900); ϵ_{290} = 700.

IR (KBr) (Abb. 41): 2980, 2950, 2915, 2860 (C-H), 2220 (C≡N),
1715 (C=O), 1585 cm⁻¹ (C=C).

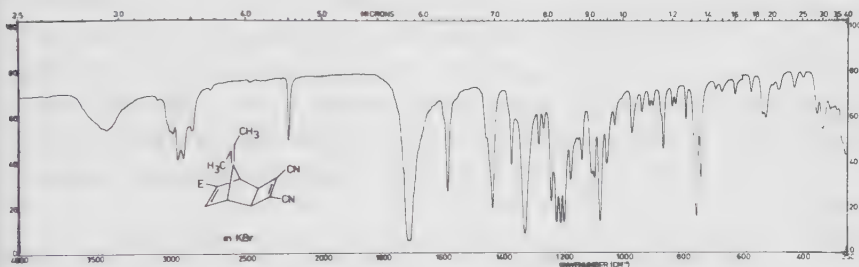


Abb. 41: IR-Spektrum von 159; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.82 (dd, $J_{1,8}$ = 3.5 Hz, $J_{6,8}$ = 0.8 Hz, 8-H), 6.23 (s, 3H), 6.25 (br. s, 6-H), 6.48 (br. d, $J_{1,8}$ = 3.5 Hz, 1-H), 7.08 (s, 2-H, 5-H), 8.30 (s, 3H), 8.33 (s, 3H).

(60 MHz, C₆D₆): τ = 3.25 (dd, $J_{1,8}$ = 3.5 Hz, $J_{6,8}$ = 0.8 Hz, 8-H), 6.42 (m, $J_{1,6} \sim J_{5,6} \sim J_{6,8}$ = ca. 1 Hz, 6-H), 6.62 (s, 3H), 7.32 (td, $J_{1,8}$ = 3.5 Hz, $J_{1,2} \sim J_{1,6}$ = ca. 1 Hz, 1-H), 7.78 und 8.10 (AB, $J_{2,5}$ = 3.6 Hz, zusätzliche Kopplungen $J_{5,6}$ = 1.4 Hz und $J_{1,2}$ = 1.3 Hz, 5-H, 2-H), 8.73 (s, 3H), 8.75 (s, 3H).

C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266.3)	Ber.	C	72.16	H	5.30	N	10.52
	Gef.	C	72.01	H	5.43	N	10.26

9-Isopropyliden-3,4-bis(trifluormethyl)-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7-carbonsäure-methylester (160)

Die Mischung von 5.0 g (26.3 mmol) 83, 20.1g(124.0 mmol)HFB und 8 g Methylenchlorid wird im Bombenrohr (30 x 2 cm; Eintauchtiefe 8 cm) 90 h bei 120°C Badtemperatur erhitzt. Nach Rückkondensation des überschüssigen HFB (ca. 16 g) und Abziehen des Lösungsmittels wird ein hellgelbes Öl erhalten, das bei der DC-Kontrolle (Kieselgel; Benzol) vier ineinander übergehende Zonen zeigt. Bei der Chromatographie an einer Kieselgelsäule (15 x 4 cm;Benzol; jeweils ca. 2.5 g Gemisch aufgetragen) wird zuerst ein leicht verunreinigtes Gemisch aus 160 und wenig 161 erhalten, danach fast sauberes 160, das durch wiederholte Chromatographie als leicht gelbliches Öl rein isoliert wird. Mit Benzol/Essigester 9 : 1 werden zuletzt ca. 1 g nicht umgesetztes 83 und ca. 1 g eines Gemisches nicht identifizierbarer Nebenprodukte eluiert.

Ausbeute an 160 bezogen auf umgesetztes 83: 5.4 g (72.9 %).

Durch weitere Aufarbeitung der insbesondere durch 161 verunreinigten Fraktionen läßt sich die Gesamtausbeute an 160 bis auf ca. 90 % bezogen auf umgesetztes 83 erhöhen.

Aus wenig Ether/Pentan-Gemisch kristallisiert ein geringer Teil 160 in Form wachsartiger, fast farbloser Kristalle.

Schmp.: 49°C.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 234 \text{ nm (sh, 3700)}$; $\epsilon_{290} = 420$.

IR (Film) (Abb. 42): 2990, 2960, 2920, 2860 (C-H), 1715 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C).

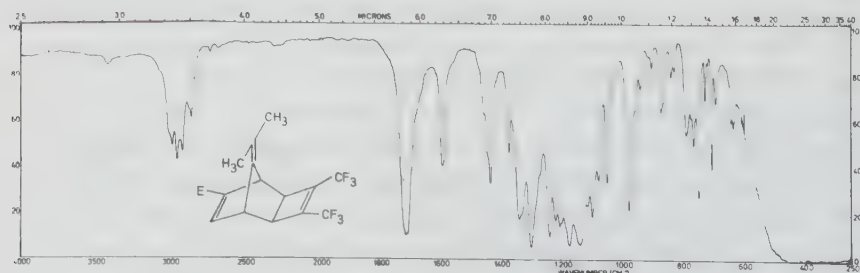


Abb. 42: IR-Spektrum von 160; E = CO₂CH₃.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 2.87$ (dd, 8-H), 6.27 (s, 3H), 6.32 (br. s, 6-H), 6.54 (d, 1-H), 7.27 (br. s, 2-H, 5-H), 8.38 (s, 3H), 8.43 (s, 3H); $J_{1,6} < 1$ Hz, $J_{1,8} = 3.5$ Hz, $J_{6,8} = 1.0$ Hz.

(60 MHz, C_6D_6): $\tau = 3.1$ (d, 1H, $J_{1,8} = 3.5$ Hz), 6.30 (br. s, 1H), 6.50 (s, 3H), 6.92 (m, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 8.55 (br. s, 6H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$ (352.3)	Ber.	C	54.55	H	4.01
	Gef.	C	54.17	H	4.08

Das einzige definierte Nebenprodukt dieser Reaktion 161 (ca. 5 %) ließ sich auch durch PSC an Kieselgel mit Benzol nicht rein isolieren, sondern lediglich auf einen Gehalt von ca. 40 % im Gemisch mit 160 sowie weiteren Verunreinigungen anreichern. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CCl_4) dieses Gemisches sind für 161 folgende Signale zu entnehmen:

$\tau = 3.6$ ("t", 7-H, 8-H), 6.3 (s, 3H, OCH_3), 6.72 (br. s, 5-H), 8.4 (s, 3H, CH_3), 8.45 (s, 3H, CH_3).

Bei höherer Reaktionstemperatur setzt sich 83 zwar vollständig um, jedoch sinkt die Ausbeute an 160 auf ca. 50 % ab. [Die Mischung von 2.0 g (10.5 mmol) 83, 5.1 g (30.9 mmol) HFB und 1 g CH_2Cl_2 wurde im Bombenrohr (30 x 2 cm; Eintauchtiefe 8 cm) 44 h bei 134°C Badtemperatur erhitzt]. Zusätzlich zu 160 enthält das resultierende braun-rote komplexe Reaktionsgemisch 50, 161 und 162, sowie weitere nicht definierte Produkte. Durch Säulenchromatographie und PSC an Kieselgel mit Benzol und CH_2Cl_2 ließ sich nur 160 rein isolieren. 161 (s.o.) und 162 konnten lediglich in den bei der Trennung anfallenden Fraktionen angereichert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CCl_4) sind für 162 bei $\tau = 6.9 - 7.15$ und $7.3 - 7.7$ zwei Multipletts für die Gerüstprotonen zu erkennen.

9-Isopropyliden-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}] nona-3,7-dien-3,4,7-tricarbonsäure-trimethylester (164)

Die Mischung von 3.8 g (20.0 mmol) 83 und 11.4 g (80.2 mmol) ADM wird unter Stickstoff 5 Tage auf 70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch enthält nach ¹H-NMR-Kontrolle ca. 70 % 164, 15 % 256 und 15 % weitere Produkte und Polymere. Überschüssiges ADM entfernt man durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (14 x 4.5 cm; jeweils ca. 3 g Gemisch aufgetragen) mit Benzol/Essigester 8:2. Das danach eluierte Produktgemisch wird durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (27 x 4 cm; jeweils ca. 1 g Gemisch aufgetragen) mit Benzol/Essigester 8:2 weiter aufgetrennt. Zuerst eluiert man wenig eines Gemisches aus 164 und 165 (165 wird zu weniger als 1 % gebildet und ist erst nach chromatographischer Anreicherung zu erkennen), danach 164 und zuletzt 256 (s. bei 255) - jeweils neben weiteren Verunreinigungen.

Nach wiederholter Chromatographie (s.o.) werden 2.8 g (42 %) 164 als farbloses Öl rein isoliert. Die Ausbeute läßt sich durch die Aufarbeitung der anfallenden Zwischenfraktionen steigern.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 216 \text{ nm} (13400)$; $\epsilon_{290} = 1080$.

IR (CCl₄) (Abb. 43): 2995, 2950, 2910, 2840 (C-H), 1735, 1718, 1714 (C=O), 1635, 1595 cm⁻¹ (C=C).

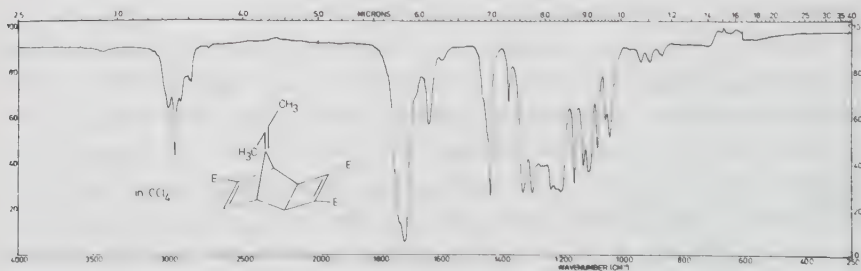


Abb. 43: IR-Spektrum von 164; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.87$ (dd, 8-H), 6.24 (s, 3H), 6.26 (s, 3H), 6.29 (s, 3H), 6.38 (br. s, 6-H), 6.55 (br. d, 1-H), 7.36 (s, 2-H, 5-H), 8.47 (s, 3H), 8.52 (s, 3H); $J_{1,8} = 3.4 \text{ Hz}$, $J_{6,8} = 0.8 \text{ Hz}$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\tau = 2.90$ (dd, 8-H), 6.08 (q, 6-H), 6.52 (s, 6H), 6.54 (s, 3H), 6.63 (td, 1-H), 7.33 und 7.52 (AB, 5-H, 2-H), 8.54 (s, 3H), 8.57 (s, 3H);

$J_{1,2} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$, $J_{1,6} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$, $J_{1,8} = 3.4 \text{ Hz}$, $J_{2,5} = 3.6 \text{ Hz}$, $J_{5,6} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$, $J_{6,8} = 0.8 \text{ Hz}$.

MS (70 eV): $m/e = 332$ (M^+ , 47 %), 317 (8), 300 (75), 285 (47), 273 (43), 272 (46), 268 (27), 259 (28), 257 (17), 241 (100), 240 (38), 227 (16), 222 (1), 213 (46), 212 (29), 209 (22), 168 (4), 164 (17), 163 (3), 153 (32), 133 (43), 115 (31), 113 (12), 110 (3), 109 (4), 105 (18), 91 (10), 77 (22), 73 (28), 69 (14), 59 (44), 51 (10) u.a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (332.3):	Ber.	C	65.05	H	6.07
	Gef.	C	64.59	H	6.06

165 ließ sich durch Säulenchromatographie und PSC an Kieselgel mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen nicht vom isomeren 164 abtrennen, sondern lediglich bis auf einen Gehalt von ca. 20 - 30 % anreichern. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CCl_4) dieses Gemisches sind für 165 folgende Signale zu entnehmen: $\tau = 3.63$ ("t", 7-H, 8-H), 7.17 (d, $J_{5,6} = 1.3 \text{ Hz}$, 5-H). Alle anderen Signale - auch das "Pseudotriplett" für 1-H/6-H - werden durch die intensiveren Signale von 164 überlagert.

Trennversuche mittels Chromatographie an Sephadex LH-20 (Säule: 40 x 3 cm; ca. 100 mg Gemisch aufgetragen; Methanol) hatten in Bezug auf eine Trennung von 164 und 165 kein besseres Resultat als die Chromatographie an Kieselgel. Auf diese Weise lassen sich jedoch gut überschüssiges Quadricyclan und ADM von den Reaktionsprodukten abtrennen.

Zum Ergebnis der Reaktion bei höherer Umsetzungstemperatur siehe bei 255.

3,4-Dicyan-9-ethyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (169)

0.47 g (2.0 mmol) 85 werden in 10 ml wasserfreiem CCl₄ gelöst und 20 h unter Stickstoff mit 0.46 g (6.0 mmol) Dicyanacetylen bei 70°C umgesetzt. Das schwarze, teerartige Reaktionsgemisch wird in möglichst wenig Benzol/Essigester 8:2 gelöst und über eine Kieselgelsäule (5 x 2 cm) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert man ein gelbes Öl, welches nach Zugabe von wenig Ether 0.45 g (67 %) farblose Kristall-Blättchen 169 liefert.

Schmp.: 141 - 142°C (unter Rotfärbung und Zersetzung).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 220 \text{ nm} (14900)$.

IR (KBr) (Abb. 44): 3040, 2960, 2920 (C-H), 2225 (C≡N), 1735, 1720 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=C).

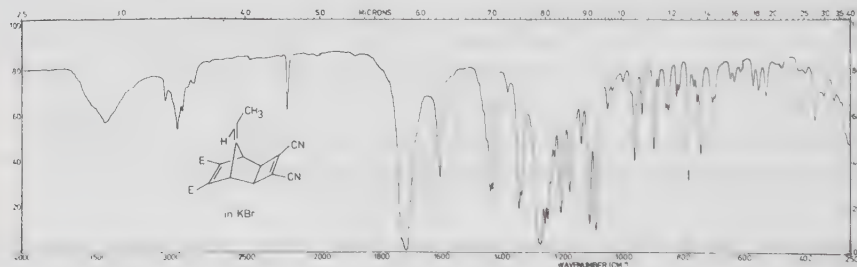


Abb. 44: IR-Spektrum von 169; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 4.67$ (q, 1H, J = 7.0 Hz), 6.18 (s, 7H), 6.50 (m, 1H), 6.83 (br. s, 2H), 8.35 (d, 3H, J = 7.0 Hz).

C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ (310.3)	Ber.	C	65.80	H	4.55	N	9.03
	Gef.	C	65.71	H	4.38	N	8.81

3,4-Dicyan-9-methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (170)

104 mg (1.0 mmol) 130 werden in einem NMR-Röhrchen in 0.3 ml säurefreiem CDCl₃ gelöst und mit 230 mg (3.0 mmol) Dicyanacetylen

versetzt. Die Lösung färbt sich tiefschwarz. Nach 15 min bei Raumtemperatur sind 50 % 130 umgesetzt. Nach ca. 3 h ist kein 130 mehr nachweisbar. Aus dem braun-schwarzen Reaktionsgemisch wird 170 nach Vorreinigung an einer Kieselgelsäule (5 x 2.5 cm) mit Benzol/Acetonitril 7:3 als Laufmittel durch PSC an Kieselgel (Methylenchlorid; $R_F = 0.74$) rein erhalten. Aus wenig Ether/Pentan-Gemisch isoliert man 147 mg (82 %) farblose Kristalle.

Schmp. ab 120°C (unter Umlagerung und Zersetzung?).

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 262 (sh, 1700), 224 nm (7100).

IR (KBr) (Abb. 45): 3130, 3075, 3000 (C-H), 2220, 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1690, 1605 cm^{-1} (C=C).

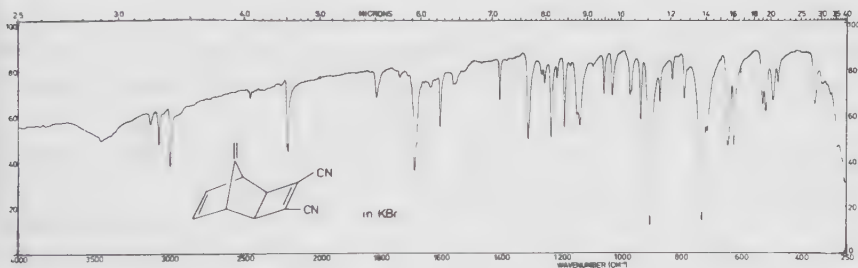


Abb. 45: IR-Spektrum von 170.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): τ = 3.59 (m, 2H), 5.35 (s, 2H), 6.90 (m, 2H), 7.16 (s, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (180.2)	Ber.	C	79.98	H	4.48	N	15.55
	Gef.	C	80.21	H	4.23	N	15.27

Exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (184)

Die Mischung von 0.53 g (5.0 mmol) 118 und 4.0 g (28.1 mmol) ADM wird 24 h auf 105°C erhitzt. Das gelbbraune Reaktionsgemisch enthält neben ca. 80 % 184 geringe Mengen 118 und 185 (jeweils ca. 10 %), sowie Polymere. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (6 x 4.5 cm) entfernt man mit Benzol überschüssiges ADM und

eluiert darauf mit Benzol/Essigester 8:2 zunächst eine Fraktion aus 118, 185 und etwas ADM, dann ein Gemisch von 184 (86 %), 118 (6 %) und 185 (8 %). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von wenig Methanol bilden sich in der Tiefkühltruhe (ca. -30°C) 810 mg (72.5 %; bezogen auf umgesetztes 118) farblos Kristalle 184. Schmp. $76 - 77^{\circ}\text{C}$.

Die Reaktion wird am besten bei unvollständigem Umsatz (ca. 90 % von 118 abgebrochen, da infolge der für eine völlige Umsetzung bei 105°C erforderlichen langen Reaktionszeit ein hoher Anteil 184 zu 185 decarboxyliert. Bei höherer Reaktionstemperatur bilden sich 185 überwiegend bzw. ausschließlich.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 246 nm (2450); $\epsilon_{280} = 990$.

IR (KBr) (Abb. 46): 3110, 3030, 3000, 2950, 2840 (C-H), 1780, 1740, 1715 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C).

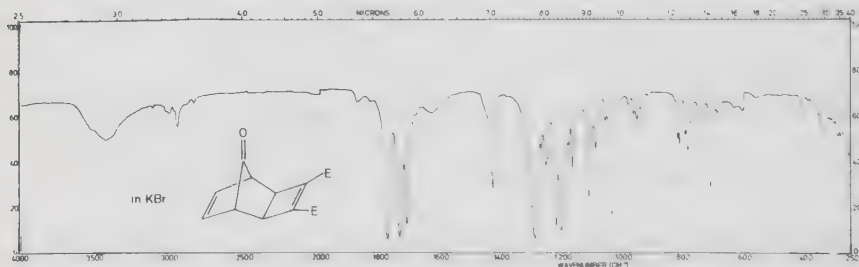


Abb. 46: IR-Spektrum von 184; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.23 (m, 2H), 6.19 (s, 6H), 6.97 (m, 2H), 7.22 (s, 2H).

MS (70 eV): m/e = 248 (M^+ , 1 %), 220 (67), 192 (9), 188 (37), 161 (63), 160 (85), 133 (47), 129 (44), 102 (42), 78 (100), 59 (35).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248.2)	Ber.	C	62.90	H	4.87
	Gef.	C	63.00	H	4.67

Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (185)

Die Lösung von 100 mg (0.40 mmol) 184 in 0.5 ml säurefreiem Perchlorbutadien wurde in einem NMR-Röhrchen auf 128°C erhitzt, bis ¹H-NMR-spektroskopisch kein 184 mehr festzustellen war (ca. 7 h). Die Reaktion verläuft einheitlich unter Bildung von 185. Eine laut DC-Kontrolle noch vorhandene Spur 184 (<2 %) ließ sich durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 9:1 abtrennen, wobei die 1. Zone (R_F = 0.7) 185, die zweite (R_F = 0.45) 184 enthielt. Aus wenig Methanol bilden sich 71 mg (80%) gelbe Kristalle 185. Die Halbwertszeit der Umwandlung 184 → 185 beträgt bei 128°C ca. 2 h.

Bemerkung: Die voranstehend beschriebene Umsetzung von 118 mit ADM führt bei höherer Reaktionstemperatur (ca. 130°C) unter Decarbonylierung des intermediär entstehenden 184 direkt zu 185.

Schmp.: 108°C (Lit.: 109.5 - 110.5°C (155)).

Die UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten von 185 stimmen mit den Literaturwerten überein (155).

C ₁₂ H ₁₂ O ₄ (220.2)	Ber.	C 65.44	H 5.49
	Gef.	C 65.32	H 5.40

3,4-Dicyan-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on (188)

Orientierender NMR-Versuch: In einem NMR-Röhrchen wurden 106 mg (1.0 mmol) 118 in 1 ml CHCl₃ gelöst und mit 150 mg (2.0 mmol) Dicyanacetylen unter Stickstoff bei 64°C umgesetzt. Die zunehmende Bildung von Festprodukten verhinderte nach ca. 6 h bei einem ca. 40 %igem Umsatz von 118 eine weitere ¹H-NMR-Kontrolle, so daß die Reaktion abgebrochen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde zur Lösung der Feststoffe mit wenig Benzol/Acetonitril 70:30 versetzt. Filtration über eine Kieselgelsäule (5 x 2.5 cm) mit Benzol/Essigester 8:2 und Umkristallisation des nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden braunen Rückstandes aus Acetonitril/Ether ergab 100 mg eines leicht verunreinigten hellbraunen Kristallgemisches aus 188 (ca. 30 %) und 118 (ca. 70 %). In Anbetracht der

geringen Menge 188 wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): (Daten aus dem Spektrum eines Gemisches mit 118; s.o.): $\tau = 3.2$ (AA', 7-H/8-H), 6.84 (XX', 1-H/6-H), 6.87 (s, 2-H/5-H).

3,4-Dicyan-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (191)

222 mg (1.0 mmol) 43 gelöst in 1 ml Brombenzol werden mit 304 mg (4.0 mmol) Dicyanacetylen 26 h unter Stickstoff bei 106°C umgesetzt. Das schwarze teerartige Reaktionsprodukt wird in 10 ml Benzol/Essigester 8:2 aufgenommen und tropfenweise Acetonitril zugefügt, bis alles gelöst ist. Nach Filtration der schwarzbraunen Lösung über eine Kieselgelsäule (5 x 4.5 cm; Eluationsmittel Benzol/Essigester 8:2) erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl aus 40 % 191, 4 % Phthalsäure-dimethylester 6 % 43 und 50 % 192. Die weitere Auftrennung dieses Gemisches gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 x 4.5 cm) mit Benzol/Essigester 8:2. Dabei werden die einzelnen Gemischkomponenten in der Reihenfolge Phthalsäure-dimethylester, 102, 101 und 43 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von wenig Methanol erhält man 61 mg (31 %) farblose Kristalle 191. Die Durchführung der Reaktion bei höherer oder tieferer Temperatur ergibt keine bessere Ausbeute an 191.

Schmp.: 154 - 155°C

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 236.5 (sh, 8400), 216.5 nm (15860).

IR (KBr) (Abb. 47): 3050, 3015, 2960 (C-H), 2230, 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1800, 1740, 1725 (C=O), 1605 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\tau = 6.13$ (s, 6H), 6.30 - 6.35 (m, 2H), 6.62 - 6.68 (m, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ (298.3)	Ber.	C	60.40	H	3.38	N	9.39
	Gef.	C	60.47	H	3.70	N	9.51

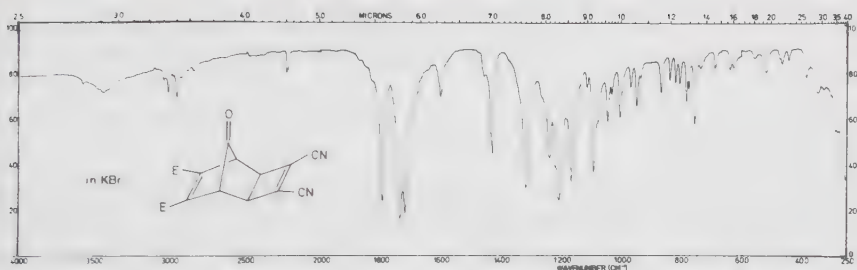


Abb. 47: IR-Spektrum von 191; E = CO₂CH₃.

5,6-Dicyan-cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäure-dimethyl-
ester (192)

222 mg (1.0 mmol) 43 werden in 1 ml Brombenzol gelöst und mit 304 mg (4.0 mmol) Dicyanacetylen 40 h unter Stickstoff bei 140°C umgesetzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wird wie bei 191 beschrieben gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl, aus dem nach Zugabe von wenig Methanol 162 mg (60 %) farblose Kristalle 192 gewonnen werden. Schmp.: 166 - 167°C.

UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 232.5 nm (23500).

IR (KBr) (Abb. 48): 3060, 3040, 3010, 2960, 2850 (C-H), 2230, 2220 (C≡N), 1735, 1720 (C=O), 1655, 1635, 1620 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 2.82 und 2.97 (AB, J_{AB} = 4.0 Hz, 4H), 6.22 (s, 6H).

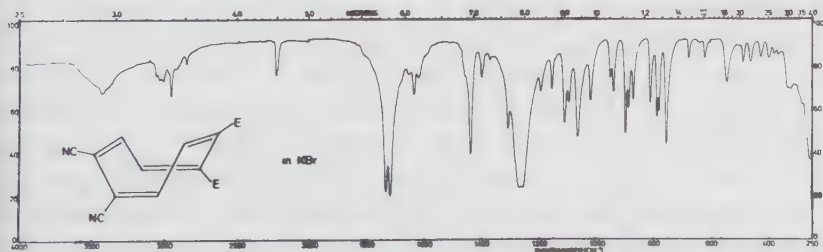


Abb. 48: IR-Spektrum von 192; E = CO₂CH₃.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.2)	Ber.	C	62.22	H	3.73	N	10.37
	Gef.	C	62.01	H	3.92	N	10.11

Ozonolyse von 153:

In die Lösung von 1.0 g (2.56 mmol) 153 in 100 ml Methanol/Methylenchlorid 1:1 wurde bei -76°C ein Ozon/Sauerstoffgemisch (Gasstrom: 20 l/h; Ozongehalt: 20 mg/min - vgl. die Fußnote S. 151; Einleitungsdauer: 6 min 8 sec) bis zur Aufnahme der zur Spaltung einer Doppelbindung benötigten Ozonmenge (123 mg = 2.56 mmol) eingeleitet. Nach Zugabe von 0.5 ml Eisessig und 1 ml Wasser wurde das Kältebad entfernt und das Lösungsmittel nach dem Auftauen im Rotationsverdampfer abgezogen. Im Reaktionsgemisch, das noch ca. 10 % nicht umgesetztes 153 enthielt, ließ sich ^1H -NMR-spektroskopisch ebensowenig ein Hinweis auf das gewünschte Keton 44 (oder eine andere definierte Verbindung) finden wie in den einzelnen Fraktionen der Trennversuche durch Säulenchromatographie (15 x 5 cm) und PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2. Weitere Versuche unter Einsatz von nur ca. 50 % der zur Spaltung einer Doppelbindung benötigten Ozonmenge führten ebenfalls nicht zu einer definierten Verbindung.

Umsetzung von 123 mit Dicyanacetylen:

Proben von jeweils 70 mg (0.45 mmol) 123 und ca. 130 mg (ca. 1.7 mmol) Dicyanacetylen wurden in CD_3CN oder Brombenzol unter ^1H -NMR-Kontrolle bei $70 - 110^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Außer dem durch Decarbonylierung von 123 gebildeten Phthalodinitril konnte kein anderes definiertes Produkt nachgewiesen werden. (Vgl. die Thermolyse von 123; S. 152).

7-Isopropyliden-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (212)

a) Direkte Belichtung von 153:

Die Lösung von 300 mg (0.77 mmol) 153 in 270 ml wasserfreiem CH₃CN wird mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt (Q 81; 70 Watt; Pyrexfilter; ca. 0°C Innentemperatur). Die Umsetzung verläuft ziemlich langsam. Erst nach ca. 33 h ist 153 vollständig umgesetzt. Außer wenig 212 (< 5 %) konnte kein anderes definiertes Produkt ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

b) Aceton-sensibilisierte Belichtung von 153:

Die Lösung von 500 mg (1.28 mmol) 153 in 270 ml wasserfreiem Aceton wird mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Q 81; 70 Watt; Pyrexfilter) bei einer Innentemperatur von ca. 0°C bestrahlt. Nach 5.5 h ist 153 zu ca. 90 % umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums zu ca. 40 % aus 212, ca. 10 % aus nicht umgesetztem 153 sowie anderen nicht identifizierten Produkten und Polymeren. Bei der PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 8:2) erhält man 212 aus der Zone mit einem R_F-Wert von 0.4 - 0.5. Neben 153 (R_F = 0.65) ist kein anderes definiertes Produkt mehr isolierbar. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte PSC und anschließendes Umkristallisieren aus Methanol. Man erhält 170 mg (37.8 % bezogen auf umgesetztes 153) farblose Kristalle 212.

Die Ausbeute an 212 läßt sich steigern, wenn man die Reaktion nach ca. 50 %igem Umsatz von 153 abbricht. Bei einem Ansatz von 2.0 g 153 (gelöst in 600 ml wasserfreiem Aceton) wurden bei Verwendung einer 450 Watt-Lampe unter sonst gleichen Bedingungen 440 mg 212 isoliert (Ausbeute: 44 % bezogen auf umgesetztes 153). Bei der Säulenchromatographie an Kieselgel (20 x 4 cm; Benzol/Essigester 8:2) wird zuerst 153, danach ein Gemisch aus 153 und 212 und zuletzt fast sauberes 212 eluiert. Auch hier konnten keine definierten Nebenprodukte isoliert werden.

c) Benzophenon-sensibilisierte Belichtung von 153:

Die Lösung von 500 mg (1.28 mmol) 153 und 3.0 g Benzophenon in 270 ml wasserfreiem CH_3CN wird entsprechend der Aceton-sensibilisierten Belichtung umgesetzt. Bereits nach ca. 2 h ist ^1H -NMR-spektroskopisch kein 153 mehr nachweisbar. Der Sensibilisator wird säulenchromatographisch (7 x 4 cm; Kieselgel; CH_2Cl_2) abgetrennt. Anschließend wird mit Aceton eluiert und das erhaltene Produktgemisch wie unter b beschrieben durch PSC getrennt. Ausbeute 180 mg (36 %).

Schmp.: 168 - 169°C

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 292 nm (18500).

IR (KBr) (Abb. 49): 3070, 2980, 2945, 2910, 2840 (C-H), 1730, 1720, 1710 (C=O), 1640, 1610, 1575 cm^{-1} (C=C).

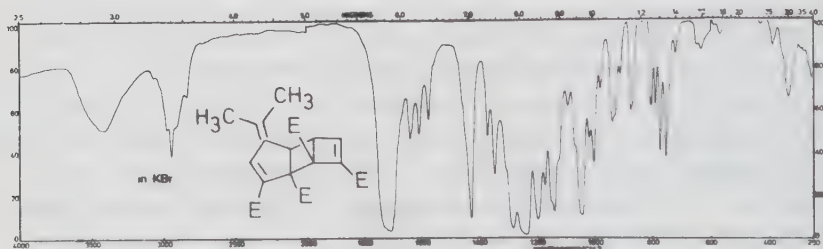


Abb. 49: IR-Spektrum von 212; E = CO_2CH_3 .

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): τ = 2.56 (s, 8-H), 2.92 (d, 4-H), 6.18 (s, 3H), 6.21 (s, 3H), 6.34 (s, 3H), 6.37 (s, 3H), 6.57 (m, 6-H), 6.87 (dd, 5-H), 8.09 (br. s, 3H), 8.23 (br. s, 3H).
 $J_{4,5} = 0.8 \text{ Hz}$, $J_{5,6} = 1.8 \text{ Hz}$.

MS (70 eV): $m/e = 390$ (M^+ , 61 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390.4)	Ber.	C	61.53	H	5.68
	Gef.	C	61.42	H	5.82

Thermolyse von 153:

Proben von 0.1 - 2.0 g 153 wurden ohne Lösungsmittel^{*)} unter Stickstoff 15 min auf 150°C erhitzt. Die resultierende rotviolette Schmelze besteht laut ¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄) aus 229X (ca. 50 - 60 %), 229Y (ca. 5 %) und weiteren undefinierten Produkten. Versuche zur Isolierung einer reinen Komponente durch Kristallisation, "Sublimation" oder Chromatographie an SiO₂, Al₂O₃ oder Sephadex LH 20 mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen hatten keinen Erfolg. Unter Verlust der instabilen Hauptkomponente 229X konnte lediglich das stabile 229Y bis auf ca. 60 % neben anderen, nicht abtrennbaren Verunreinigungen angereichert werden:

- a) Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule oder PSC) mit Benzol/Essigester 8:2. 229X und 229Y sind in der mittleren gelben Fraktion ($R_F = 0.3 - 0.6$) enthalten. In den anderen Fraktionen (darunter einer schmalen violetten) war kein definiertes Produkt nachweisbar. Da sich 229X während der Chromatographie zersetzt, kann das stabile 229Y durch mehrfach wiederholte Trennung als verunreinigtes, gelbbraunes Öl abgetrennt werden.
- b) Durch Stehenlassen des Thermolysegemisches bei Raumtemperatur bis zur völligen Polymerisation von 229X (mehrere Wochen) und anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2.
- c) Durch Chromatographie an bas. Al₂O₃ (6 % H₂O) mit Benzol/Essigester 8:2. Eluiert wird verunreinigtes 229Y, das auch durch wiederholte Trennung nicht weiter gereinigt werden konnte.

Die Chromatographie des Thermolysegemisches bzw. des verunreinigten 229Y an Sephadex LH 20 (Säule 40 x 2 cm; Methanol oder Aceton; jeweils ca. 100 mg Gemisch aufgetragen) ergab keinen signifikanten Reinigungseffekt.

Thermolysegemisch:

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 569 (100), 527 (40), 348 (5600), 305 (4700), 269 \text{ nm} (5800).$

^{*)} In Perchlorbutadien verläuft die Thermolyse etwas uneinheitlicher.

229X:

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 2.65 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 2.91 und 3.03 (AB, J_{AB} = 11-12 Hz, 2H), 5.67 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 6.23 (br. s, OCH_3 , 12H), 8.64 (s, CH_3 , 3H), 8.84 (s, CH_3 , 3H). Die Zuordnung der Signale für 229X im Spektrum des Thermolysegemisches erfolgte durch Vergleich mit 229Y.

229Y:

UV (CH_3CN ; qualitativ): λ_{max} = 353, 265 nm.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 2.58 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 2.86 und 3.0 (AB, J_{AB} = 11-12 Hz, 2H), 6.19 (br. s, OCH_3 , 12H), 6.47 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.74 (s, CH_3 , 6H); zusätzliche schwache Signale von Verunreinigungen in den Bereichen τ = 5.8 - 6.6 und 8.3 - 9.2.

Unter milden Bedingungen (70 - 100°C) verläuft die Thermolyse von 153 uneinheitlicher. Eine Auftrennung der komplexen Gemische gelang nicht.

Zu Abfangversuchen s. bei 243, 245 (ADM) und 251 (HFB).

Thermolyse von 155:

200 mg 155 werden in Perchlorbutadien 60 min auf 130°C erhitzt. Die violettrote Lösung enthält 230X und 230Y im Verhältnis 55:45 neben wenig (ca. 10 %) undefinierten Produkten. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle entsteht 230X schneller. Nach ca. 45 min ist das Gleichgewicht erreicht. Weiteres Erhitzen führt zu keiner Änderung mehr. Bei der Thermolyse von 155 ohne Lösungsmittel beobachtet man 230X und 230Y im Verhältnis von 85:15.

Trennversuche - wie bei der Thermolyse von 153 beschrieben - führten nicht zur Isolierung einer reinen Komponente. Durch PSC an Kieselgel (mehrfach entwickelt mit Benzol, Benzol/ CH_3CN 8:2 und Benzol/ CH_3CN 55:45) konnte unter hohen Substanzverlusten lediglich verunreinigtes 230Y als dunkelrote Zone gewonnen werden. In drei weiteren Fraktionen (gelb, violett und schwarzrot) war keine definierte Verbindung nachweisbar.

230X:

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Perchlorbutadien): $\tau = 2.67$ (d, $J = 1.5$ Hz), 2.75 und 3.33 (AB, $J_{\text{AB}} = 11$ Hz, 2H), 5.60 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.23 (s, OCH_3 , 3H), 6.35 (s, OCH_3 , 3H), 8.6-8.7 (CH_3).

230Y:

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Perchlorbutadien): $\tau = 3.00$ (s, $b_{1/2} = 2$ Hz, 1H), 2.08 und 3.67 (AB, $J_{\text{AB}} = \text{ca. } 12$ Hz, 2H), 5.90 (s, OCH_3 , 3H), 5.97 (s, OCH_3 , 3H), 8.6-8.7 (CH_3). 1H bei $\tau = 6.15$ -6.4 durch Estersignale u.a. von 230X verdeckt.

Thermolyse von 156:

200 mg 156 werden in Perchlorbutadien 20 min auf 190°C erhitzt (bei 150 - 170°C erfolgt die Isomerisierung nur langsam). Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte weder durch Kristallisation noch durch PSC (Kieselgel; Benzol) eine reine Komponente isoliert werden. Zu Abfangversuchen mit ADM siehe bei 250.

Thermolyse von 159:

200 mg 159 werden in Perchlorbutadien 75 min auf 120°C erhitzt. Auf die Aufarbeitung des komplexen Reaktionsgemisches wurde angesichts zu geringer R_F -Wert-Unterschiede im DC verzichtet.

Thermolyse von 160:

200 mg 160 werden in 0.5 ml Perchlorbutadien 30 min auf 190°C erhitzt (bei 150 - 170°C wird 160 nur langsam isomerisiert). Man erhält ein braunes, komplexes Reaktionsgemisch. Angesichts zu kleiner R_F -Wert-Unterschiede der einzelnen Komponenten im DC wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet. Zu Abfangversuchen mit ADM siehe bei 257.

Thermolyse von 164:

200 mg 164 werden in 0.5 ml Perchlorbutadien 70 min auf 120°C erhitzt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle verläuft die Thermolyse nicht einheitlich. Durch PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) ließ sich keine Komponente rein isolieren. Zu Abfangversuchen mit ADM siehe bei 255.

Orientierender Versuch zur Darstellung des Azulens 231 durch Oxidation des Thermolysegemisches aus 169:

Die bei der Thermolyse (140°C ; 1h) von 50 mg (0.16 mmol) 169 gebildete Schmelze wurde in 5 ml CH_3CN aufgenommen und nach Zugabe von 100 mg (0.44 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon 10 h auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergab die PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 8:2) mehrere Zonen - darunter eine schmale blaue -, in denen jedoch ^1H -NMR-spektroskopisch weder 231 noch ein anderes definiertes Produkt nachgewiesen werden konnte.

Blaue Zone: UV (CH_3CN ; qualitativ): λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 580 (0.0026), 386 (0.07), 370 (0.12), 355 (0.11), 330 (0.28), 308 (1), 300 (sh, 0.88), 283 (sh, 0.61), 263 nm (0.68).

7-Isopropyliden-bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (220)

Die Lösung von 200 mg (0.51 mmol) 212 in 1 ml säurefreiem Perchlorbutadien (PCB) wird 70 min auf 175°C erhitzt. Dabei bildet sich 220 zu ca. 90 % neben wahrscheinlich höhermolekularen Produkten (^1H -NMR-Kontrolle). Durch PSC an Kieselgel mit CCl_4 trennt man zunächst das PCB ab. Anschließend erhält man mit Benzol/Essigester 8:2 120 mg fast reines 220 (R_F = 0.3-0.35), das durch wiederholte PSC weiter gereinigt wird. Trotz der fast einheitlich verlaufenden Reaktion läßt sich ganz sauberes 220 nur in bescheidener Ausbeute (ca. 20 %) als gelbliches Öl gewinnen, da die Verunreinigungen wegen ihres fast gleichen R_F -Wertes nur schwer abgetrennt werden können. Nach langem Stehen bei -30°C bilden sich aus CCl_4 /Petroether₀₀ wenige wachsartige, gelbliche Kristalle vom Schmp. 30°C .

Bei 153°C (in PCB) verläuft die Isomerisierung 212 $\rightarrow$ 220 mit einer Halbwertszeit von ca. 70 min.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 277.5 nm (24000).

IR (CCl_4) (Abb. 50): 2995, 2950 (C-H), 1725 (C=O) 1650 cm^{-1} (C=C).

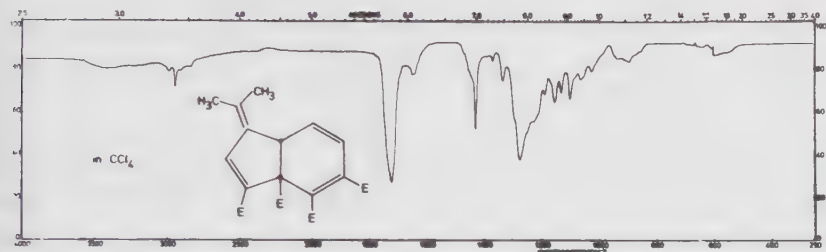


Abb. 50: IR-Spektrum von 220; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 2.66 (s, 8-H), 4.02 und 4.23 (AB, 4-H/5-H), 5.86 (m, 6-H), 6.28 (s, 3H), 6.32 (s, 3H), 6.34 s, 3H), 6.35 (s, 3H), 8.09 (br. s, 3H), 8.13 (br. s, 3H).
 $J_{4,5} = 9.5$ Hz, $J_{4,6} = 1.8$ Hz, $J_{5,6} = 2.8$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390.4)	Ber.	C	61.53	H	5.68
	Gef.	C	61.21	H	5.70

3,3-Dimethyl-tetracyclo[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]dodeca-5,7,10-trien-4,5,9,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (243)

Die Mischung von 2.0 g (8.06 mmol) 40 und 4.5 g (31.7 mmol) ADM wird unter Stickstoff 2.5 h auf 130^oC erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ca. 65 % 243, wahrscheinlich weitere isomere 1:2-Addukte und wenig Polymere und undefinierte Nebenprodukte. 243 läßt sich nach Zugabe von ca. 5 ml Methanol auskristallisieren (farblose Kristalle). Eine weitere Auftrennung des Restöls durch Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation gelang nicht.

Ausbeute: 2.21 g (52 %)

Schmp.: 122^oC (aus Methanol)

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 332 nm (5200).

IR (KBr) (Abb. 51): 3000, 2950 (C-H), 1755, 1730, 1720, 1710 (C=O), 1620, 1570 cm^{-1} (C=C).

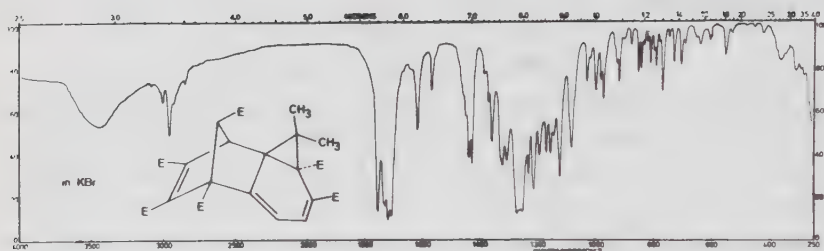


Abb. 51: IR-Spektrum von 243; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 3.07 und 3.21 (AB, J = 7.0 Hz, 2H),
6.18 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.21 (s, 3H), 6.31 (s, 3H),
6.33 (s, 3H), 6.37 (s, 6H), 6.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H),
6.53 (s, 3H), 8.50 (s, 3H), 9.24 (s, 3H).

(60 MHz, C₆D₆): τ = 2.80 und 2.96 (AB, J = 7.0 Hz, 2H),
5.88 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.39 (d, J = 2.0 Hz, 1H),
6.48 (s, 3H), 6.53 (s, 3H), 6.56 (s, 3H), 6.64 (s,
6H), 6.79 (s, 3H), 8.34 (s, 3H), 9.07 (s, 3H).

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 108.9, 107.7, 107.3, 102.7,
161.6 (C=O), 144.4, 142.7, 139.5 (C-11, C-10, C-8), 130.9
(C-6), 125.6 (C-5), 119.8 (C-7), 69.4 (C-12), 64.3 (C-9),
53.0 (C-4)*, 52.4, 52.2, 51.8, 51.9 (OCH₃), 49.5 (C-1),
40.0 (C-2)*, 19.9 (C-3), 18.7 (CH₃), 17.6 (CH₃).

¹J_{C-1,H} = 160 Hz, ¹J_{C-6,H} = 164 Hz, ¹J_{C-7,H} = 169 Hz,
¹J_{C-12,H} = 142 Hz, ¹J_{OCH₃,H} = 148 Hz, ¹J_{CH₃,H} = 127 Hz,
²J_{C-5,6-H} oder ³J_{C-5,7-H} = ca. 7 Hz.

MS (70 eV): m/e = 532 (M⁺, 0.3 %).

C ₂₆ H ₂₈ O ₁₂ (532.5)	Ber.	C	58.64	H	5.30
	Gef.	C	58.73	H	5.38

Anmerkung: Das voranstehend beschriebene Reaktionsgemisch wird in etwa gleicher Zusammensetzung (NMR-Kontrolle) auch erhalten, wenn man 153 oder das daraus bei >120°C entstehende Thermolyse-

gemisch unter den obigen Bedingungen mit ADM umgesetzt.

243 bildet sich als Nebenprodukt (10 %) bereits unter den Darstellungsbedingungen (70°C) des 1:1-Adduktes 153.

Vgl. auch die Darstellung von 243 durch Thermolyse von 245.

Die entsprechenden Reaktionen von 40, 153 oder dem Thermolysegemisch aus 153 mit PM (4- bis 10-facher PM-Überschuß; 70-130°C; NMR-Kontrolle) führen zu komplexen Gemischen, aus denen weder durch Kristallisation noch durch die üblichen chromatographischen Methoden eine Komponente rein isoliert werden konnte.

Zur Bisaddition von Dicyanacetylen an 40 s. bei 248.

Isolierung von 245 aus der Mutterlauge von 153:

Die bei der Synthese von 153 anfallende Mutterlauge wurde am Rotationsverdampfer eingeengt (Badtemperatur max. 70°C). Durch Filtration über eine Kieselsäule (5x4.5 cm; Benzol/Essigester 8:2) und Abziehen des Lösungsmittels ergab sich ein gelbes Öl, das in 10 ml Methanol aufgenommen und mit Impfkristallen 153 versetzt wurde. Nach mehrwöchigem Stehen in der Tiefkühltruhe (ca. -30°C) wurde 1.5 g eines Kristallgemisches aus 153 (25 %) und 245 (75 %) isoliert. Fraktionierte Kristallisation aus Methanol und CCl₄ lieferte schließlich 800 mg (3.0 % bezogen auf 40) farblose Kristalle 245. Schmp.: 128-129°C.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 300 (500), 230 nm (sh, 7400).

IR (KBr) (Abb. 52): 2960 (C-H), 1755, 1725, 1720 (C=O), 1610, 1590 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.89 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 5.82 (m, 1H), 6.05-6.14 (m, 2H), 6.23 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.27 (s, 3H), 6.31 (s, 3H), 6.34 (s, 3H), 6.39 (s, 3H), 8.87 (s, 3H), 9.0 (s, 3H).

(100 MHz, C₆D₆): τ = 2.52 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 5.30 (m, 1H), 5.97 und 6.14 (AB, J = 2.0 Hz, J_{3,9} oder J_{3,12} = 0.5 Hz, 2H), 6.42 (s, 3H), 6.59 (s, 6H), 6.64 (s, 3H), 6.77 (s, 6H), 8.63 (s, 3H), 8.67 (s, 3H).

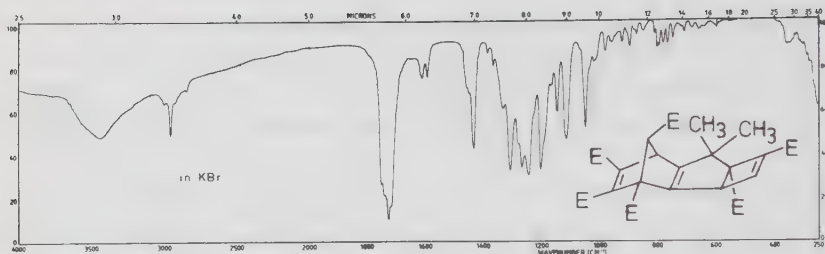


Abb. 52: IR-Spektrum von 245; E = CO₂CH₃.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.6, 168.4, 167.5, 165.4, 163.2, 162.7 (C=O), 161.5 (C-8), 155.2 (C-4), 152.3 (C-11), 150.2 (C-10), 148.1 (C-2), 137.4 (C-5), 85.0 (C-12), 74.5 (C-6), 67.3 (C-1), 52.4, 52.3, 52.0, 51.7, 51.3, 51.2 (OCH₃, C-3, C-10), 45.3 (C-7), 25.0 (CH₃), 21.7 (CH₃).

¹J_{C-3,H} = 150 Hz, ¹J_{C-4,H} = 180 Hz, ¹J_{C-9,H} = 155 Hz,
¹J_{C-12,H} = 140 Hz, ¹J_{OCH₃,H} = 147 Hz, ¹J_{CH₃,H} = 130 Hz,
²J_{C-1,12-H} = J_{C-1,9-H} = ca. 5 Hz, ²J_{C-4,3-H} = ca. 5 Hz,
²J_{C-5,4-H} = ca. 10 Hz.

MS (70 eV): m/e = 532 (M⁺, 3 %), 473 (100 %).

C ₂₆ H ₂₈ O ₁₂ (532.5)	Ber.	C	58.64	H	5.30
	Gef.	C	58.50	H	5.37

247 konnte nicht rein isoliert werden. Während sich 40 und 153 bei weiteren Trennversuchen durch Chromatographie (SiO₂; Säule 17 x 4 cm; Benzol/Essigester 8:2) ganz und 243 durch fraktionierte Kristallisation weitgehend entfernen ließen, konnte das verbleibende Öl aus 243, 245 und 247 (je in etwa gleicher Konzentration) nicht weiter aufgetrennt werden, so daß für 247 nur Daten des Protonenspektrums dieses Gemisches zur Verfügung stehen.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.65 und 3.30 (AB, J = 7.5 Hz, 2H), 6.0 (d, J = ca. 2 Hz, 1H), 6.15-6.40 (OCH₃ + 1H), 8.7 (s, 3H), 9.1 (s, 3H).

Thermolyse von 245:

106 mg 245 werden in 0.5 ml säurefreiem Perchlorbutadien (PCB) 45 min auf 130°C erhitzt. Die Reaktion verläuft nach ¹H-NMR-Kontrolle einheitlich unter Bildung von 243 (Nachweisgrenze ca. 5 %). Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (10 x 2 cm; Benzol/Essigester 8:2) entfernt man das PCB und eluiert anschließend 243. Kristallisation aus wenig Methanol ergibt 86 mg (81 %) farblose Kristalle. Laut Mischschmelzpunkt und spektroskopischen Daten ist das so gewonnene 243 identisch mit dem 1:2-Addukt 243 der Reaktion von 40 mit ADM bei 130°C (s.S. 175).

Versuch zur Darstellung von 248 (Bisaddition von Dicyanacetylen an 40):

100 mg (0.40 mmol) 40 und ca. 120 mg (ca. 1.6 mmol) Dicyanacetylen werden in 1 ml Brombenzol unter NMR-Kontrolle 45 min auf 130°C erhitzt (intermediär entsteht das 1:1-Addukt 155). Das Reaktionsgemisch enthält neben nicht identifizierten Produkten 2 Hauptkomponenten im Verhältnis von ca. 6:4. An einer Kieselgelsäule (5 x 3 cm) entfernt man mit Benzol das Brombenzol und eluiert anschließend mit Benzol/CH₃CN 9:1 eine verunreinigte Fraktion mit den Hauptkomponenten. Aus diesem Gemisch konnte durch Kristallisation und PSC an Kieselgel keine Verbindung rein isoliert werden.

Dem Hauptprodukt - wahrscheinlich 248 - lassen sich im Protonenspektrum des Gemisches folgende Signale zuordnen:

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.7 und 3.0 (AB, J = 7.5 Hz), 5.8 (d, J = ca. 2 Hz), 6.0-6.3 (OCH₃), 8.5-8.8 (CH₃).

4,5-Dicyan-3,3-dimethyl-tetracyclo[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]dodeca-5,7,10-trien-9,10,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (249)

Die Mischung von 250 mg (0.77 mmol) 155 und 500 mg (3.52 mmol) ADM wird unter Stickstoff 45 min auf 133°C erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch enthält laut NMR-Kontrolle ca. 60 % 249

neben anderen, nicht identifizierten Produkten. Überschüssiges ADM wird an einer Kieselgelsäule (6 x 2 cm) mit Benzol abgetrennt und das auf der Säule verbliebene Reaktionsgemisch mit Aceton eluiert. Durch PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) erhält man 249 als leicht verunreinigtes Öl ($R_F = 0.4$), das in wenig Ether/Petrolether₆₀ 1:1 aufgenommen wird. Nach einigen Tagen im Kühlschrank bilden sich 190 mg (53 %) farblose Kristalle 249.

Schmp.: 124°C

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 323 nm (5700).

IR (KBr) (Abb. 53): 2950 (C-H), 2230, 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1750, 1740, 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1620, 1535 cm^{-1} (C=C).

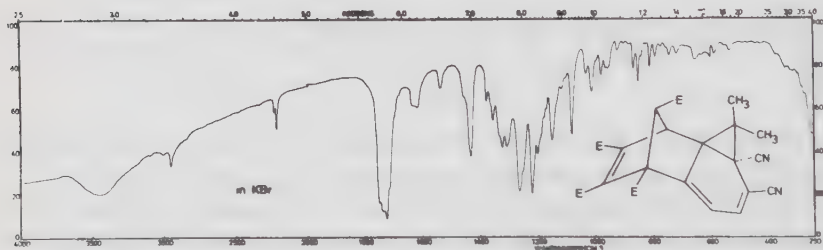


Abb. 53: IR-Spektrum von 249; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 2.78$ und 3.13 (AB, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.21 (s, 3H), 6.23 (s, 3H), 6.25 (s, 3H), 6.34 (s, 3H), 8.60 (br. s, 3H), 9.05 (br. s, 3H). Die Signale von 2 Protonen werden durch die Estersignale verdeckt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$ (466.4)	Ber.	C	61.80	H	4.75	N	6.01
	Gef.	C	61.44	H	4.71	N	6.07

3,3-Dimethyl-4,5-bis(trifluormethyl)-tetracyclo[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]-dodeca-5,7,10-trien-9,10,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (250)

205 mg (0.50 mmol) 156 werden mit 570 mg (4.0 mmol) ADM unter Stickstoff 30 min bei 184°C umgesetzt. An einer Kieselgelsäule (10 x 3 cm) wird mit CCl_4 das überschüssige ADM eluiert, danach mit Benzol/Essigester 8:2 das Reaktionsgemisch (Gehalt an 250

laut NMR-Kontrolle ca. 40 %). Durch PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 8:2) erreicht man eine Auftrennung in drei Zonen. Die mittlere ($R_F = 0.55$) enthält ca. 70 %iges 250, das aus wenig Methanol in der Tiefkühltruhe in Form farbloser, noch leicht verunreinigter Kristalle gewonnen wird. In den beiden anderen Zonen konnte kein definiertes Produkt nachgewiesen werden. Auf eine weitere Reinigung von 250 wurde angesichts der geringen Substanzmenge verzichtet.

Ausbeute: 40 mg (14 %). Schmp.: 116–117°C.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 305 (4100), 245 nm (sh, 4200).

IR (KBr) (Abb. 54): 3000, 2950, 2840 (C-H), 1765, 1735 (C=O), 1625, 1590 cm^{-1} (C=C).

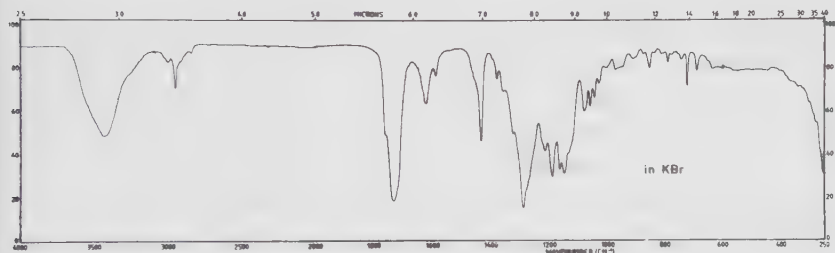


Abb. 54: IR-Spektrum von 250; E = CO_2CH_3 .

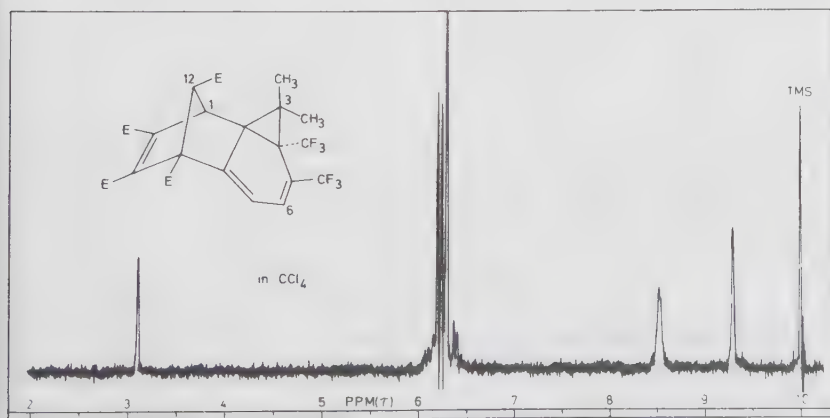


Abb. 55: ^1H -NMR-Spektrum von 250 (60 MHz); E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.11 (s, 2H), 6.20 (s, 3H), 6.25 (s, 3H), 6.30 (s, 6H), 6.39 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.51 (br. s, 3H), 9.28 (s, 3H). 1H durch die Estersignale verdeckt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_8$ (552.4):	Ber.	C	52.18	H	4.02
	Gef.	C	51.76	H	4.17

3,3-Dimethyl-10,11-bis(trifluormethyl)-tetracyclo-[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]dodeca-5,7,10-trien-4,5,9,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (251)

Die Mischung von 1.95 g (5.0 mmol) 153, 3.2 g (20.0 mmol) HFB und 2 g Methylenchlorid wird 64 h bei 130°C Badtemperatur im Bombenrohr (30 x 2 cm; Eintauchtiefe 8 cm) erhitzt. Man erhält ein braunrotes Öl aus 251 (70 %), 252 (15 %) und weiteren nicht identifizierten Produkten (NMR-Kontrolle). Nach Zugabe von wenig Methanol kristallisiert 251 bei mehrtägigem Stehen in der Tiefkühltruhe (ca. -30°C) in Form farbloser Blättchen.

Ausbeute: 1.79 g (65 %). Schmp.: 149-150°C

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 324 nm (6250).

IR (KBr)(Abb. 56): 2950 (C-H), 1760, 1740, 1710 (C=O), 1660, 1570 cm^{-1} (C=C).

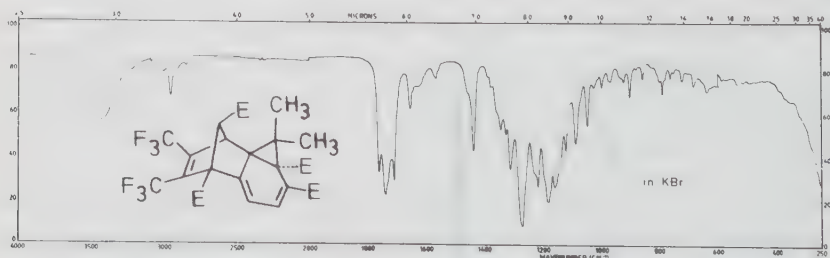


Abb. 56: IR-Spektrum von 251; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 1:1): τ = 2.97 (s, 2H), 6.05 (br. d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.13 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.28 (s, 3H), 6.36 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.44 (s, 3H), 8.40 (s, 3H),

9.25 (s, 3H).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): τ = um 2.96 (AB, J = 6.5 Hz, 2H), 6.04 (m, 1H), 6.57 (br. s, 7H), 6.67 (s, 3H), 6.84 (s, 3H), 8.33 (s, 3H), 9.20 (s, 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_8$ (552.4)	Ber.	C	52.18	H	4.02
	Gef.	C	52.39	H	4.04

252:

Das nach dem möglichst weitgehenden Auskristallisieren von 251 und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird chromatographiert (PSC; SiO_2 ; Benzol/Essigester 9:1; 2mal entwickelt). 251 und 252 sind in der ca. 3 cm breiten Zone (R_F = 0.5-0.7) enthalten, wobei 251 im oberen Drittel angereichert ist. Durch wiederholte fraktionierende Trennung konnte 252 völlig von 251 getrennt werden, nicht aber von weiteren, nicht definierten Verunreinigungen. Versuche, 252 zur Kristallisation zu bringen, hatten keinen Erfolg.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.0 und 3.59 (AB, J = 6.5 Hz, 2H), 6.14 (s, 3H), 6.25 (s, 3H), 6.28 (s, 3H), 6.43 (s, 3H), 6.66 (m oder d?, 1H), 8.28 (s, 3H), 9.04 (s, 3H). 1H wird durch die Estersignale verdeckt.

3,3-Dimethyl-tetracyclo[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]dodeca-5,7,10-trien-4,5,9,10,11-pentacarbonsäure-pentamethylester (255)

1.0 g (5.25 mmol) 83 und 4.0 g (28 mmol) ADM werden 2.5 h unter Stickstoff auf 120°C erhitzt. Das Produktgemisch enthält laut NMR-Kontrolle 255 (ca. 70 %), 256 (ca. 10 %) und weitere, nicht identifizierte Nebenprodukte. Überschüssiges ADM wird im Vakuum (0.1 Torr) weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule (8 x 4.5 cm) gegeben. Nach Entfernen des restlichen ADM mit Benzol eluiert man mit Benzol/Essigester 8:2 und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl. Aus wenig Methanol bilden sich nach Zugabe von Impfkristallen 1.55 g (62.1 %) farblose Kristalle 255. Impfkristalle werden durch Chromatographie an Kieselgel (Säule

12 x 4 cm; Benzol/Essigester 8:2) und Kristallisation aus Ether/
Petrolether₆₀ 1:1 gewonnen.

Schmp.: 104°C (Methanol)

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 330 nm (5900).

IR (KBr) (Abb. 57): 3000, 2950, 2870, 2840 (C-H), 1740, 1720,
1700 (C=O), 1620, 1565 cm⁻¹ (C=C).

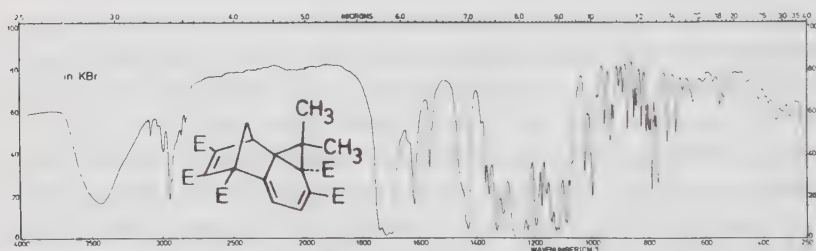


Abb. 57: IR-Spektrum von 255; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.93 und 3.52 (AB, J = 6.5 Hz, 2H),
6.27 (s, 3H), 6.32 (s, 9H), 6.55 (s, 4H), 7.50 und 7.90
(AB, J = 8.5 Hz; zusätzliche Kopplung im A-Teil = 2.0 Hz,
im B-Teil = 1.3 Hz), 8.52 (s, 3H), 9.07 (s, 3H).
(60 MHz, C₆D₆): τ = 2.86 und 3.35 (AB, J = 6.5 Hz, 2H),
6.42 (m, 1H), 6.52 (s, 3H), 6.55 (s, 3H), 6.56 (s, 3H),
6.59 (s, 3H), 6.64 (s, 3H), 7.71 und 8.01 (AB, J = 8.5 Hz;
zusätzliche Kopplung im A-Teil = 2.0 Hz, im B-Teil =
= 1.3 Hz), 8.45 (s, 3H), 9.04 (s, 3H).

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.7, 167.0, 163.5, 162.8
(je s, C=O), 145.1 (s, C-10)^a, 143.2 (s, C-11), 142.7
(s, C-8)^a, 131.7 (d, C-6), 125.4 (s, C-5), 117.1 (d,
C-7), 64.9 (s, C-9), 57.8 (t, C-12), 54.3 (s, C-4)^b,
52.3, 52.1, 52.0, 51.9, 51.8 (je q, OCH₃), 46.8 (d, C-1),
40.5 (s, C-2)^b, 18.8 (q, CH₃), 17.9 (s, C-3), 17.3 (q,
CH₃). a) und b): Zuordnung vertauschbar.

¹J_{C-1,H} = 156 Hz, ¹J_{C-6,H} = 164 Hz, ¹J_{C-7,H} = 169 Hz,

¹J_{C-12,H} = 140 Hz, ¹J_{OCH₃,H} = 148 Hz, ¹J_{CH₃,H} = 127 Hz.

MS (70 eV): $m/e = 474$ (M^+ , 0.7 %), 415 (100 %).

$C_{24}H_{26}O_{10}$ (474.5)	Ber.	C 60.75	H 5.52
	Gef.	C 60.66	H 5.60

256:

Das bei der Darstellung von 164 (s.S. 51, 160) bzw. 255 (s.o.) als Nebenprodukt anfallende 256 konnte durch Chromatographie nicht in wünschenswerter Reinheit isoliert werden (Kristallisationsversuche hatten keinen Erfolg), so daß eingehendere Untersuchungen bislang nicht möglich waren.

UV (CH_3CN ; halbquantitativ): $\lambda_{max}(\epsilon) = 246$ nm (ca. 6000);
 $\epsilon_{300} = \text{ca. } 500$.

1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\tau = 3.27$ und 3.53 (AB, $J = 5.0$ Hz, 2H),
 3.37 (s, 1H), 6.24 (s, 3H), 6.27 (s, 3H), 6.31 (s, 6H),
 6.34 (s, 3H), 6.52 (s, 2H), 8.53 (s, 3H), 8.94 (s, 3H).

Anmerkung: Das obige Reaktionsgemisch wird in etwa gleicher Zusammensetzung (NMR-Kontrolle) auch bei der Umsetzung von 164 oder des daraus bei $120^\circ C$ entstehenden Thermolysegemisches mit ADM unter sonst gleichen Bedingungen erhalten.

Bei entsprechenden Reaktionen von 83, 164 oder dem Thermolysegemisch aus 164 mit PM (4- bis 10-facher PM-Überschuß; $70-130^\circ C$; NMR-Kontrolle) konnte aus den komplexen Reaktionsgemischen durch Kristallisation oder die üblichen chromatographischen Methoden keine Verbindung rein isoliert werden.

3,3-Dimethyl-4,5-bis(trifluormethyl)-tetracyclo[7.2.1.0^{2,4}.0^{2,8}]-dodeca-5,7,10-trien-9,10,11-tricarbonsäure-trimethylester (257)

200 mg (0.57 mmol) 160 werden mit 300 mg (2.11 mmol) ADM unter Stickstoff 30 min bei $190^\circ C$ umgesetzt. Laut NMR-Kontrolle bilden sich ca. 60 % 257, ca. 10 % 258 und ca. 30 % undefinierte Produkte. Das überschüssige ADM wird durch Chromatographie an einer

Kieselgelsäule (8 x 3 cm) mit Benzol entfernt und das anschließend mit Benzol/Essigester 8:2 eluierte Substanzgemisch durch PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) weiter gereinigt. Man erhält mit 258 verunreinigtes 257 in einer scharfen Zone ($R_F = 0.5$). Wegen der zu geringen R_F -Wert-Unterschiede wurde auf weitere Trennversuche verzichtet. 257 konnte nicht kristallin erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 3.12$ und 3.48 (AB, $J = 6.5$ Hz; die Signale des A-Teils sind durch Fernkopplung mit der Trifluormethylgruppe an C-5 stark verbreitert; 6-H/7-H), 6.27 (s, 6H), 6.33 (s, 3H), 7.48 und 7.78 (AB, $J = 8.5$ Hz; zusätzliche Kopplung im A-Teil $J_{1,12s} = 2.0$ Hz, im B-Teil $J_{1,12a} = 1.0$ Hz; 12-H^s/12-H^a), 8.45 (s, 3H), 9.1 (s, 3H). Das Signal für 1-H wird durch die Estersignale verdeckt. 258 ist lediglich an den Methylsignalen bei $\tau = 8.55$ und 9.4 zu erkennen. Die anderen Signale werden durch die wesentlich intensiveren von 257 verdeckt.

Umsetzung von 85 mit ADM:

0.50 g (2.13 mmol) 85 und 1.20 g (8.44 mmol) ADM werden unter Stickstoff 3 h bei 120°C umgesetzt. Laut NMR-Kontrolle bilden sich zwei Hauptprodukte im Verhältnis 55:45 (möglicherweise 259 und 260) neben weiteren nicht definierten Verbindungen. Durch Kristallisation und PSC an Kieselgel mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen konnte keine Verbindung rein isoliert werden. Dem Protonenspektrum (60 MHz, CCl_4) des zudem verunreinigten Gemisches lassen sich folgende Informationen entnehmen: $\tau = 2.9$ und 3.2 (AB, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.9 (s, 2H), 6.0-6.8 (OCH_3 + Verunreinigungen), 7.4-7.8 und 8.7-9.1 (je m, Verunreinigungen + Dreiring-H ?), 9.52 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 9.64 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H).

Anmerkung: Bei Temperaturen $< 120^\circ\text{C}$ verläuft die Umsetzung von 85 mit ADM sehr uneinheitlich.

7,7-Dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),3,5-trien-1,5,6,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (261)

1.06 g (1.98 mmol) 243 werden in 50 ml abs. Methanol gelöst und nach Zugabe von 50 mg Pd/C 10 h bei Raumtemperatur hydriert (H₂-Aufnahme ca. 2 mmol). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein weißes, kristallines Produkt, das aus Methanol umkristallisiert wird. (Vgl. Lit. 45).

Ausbeute: 1.00 g (95 %).

Schmp.: 144°C (Methanol).

UV (EtOH): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 310 (3250), 220 nm (sh, 9500).

IR (KBr) (Abb. 58): 2990, 2950, 2840 (C-H), 1750, 1725 (C=O), 1590, 1530 cm⁻¹ (C=C).

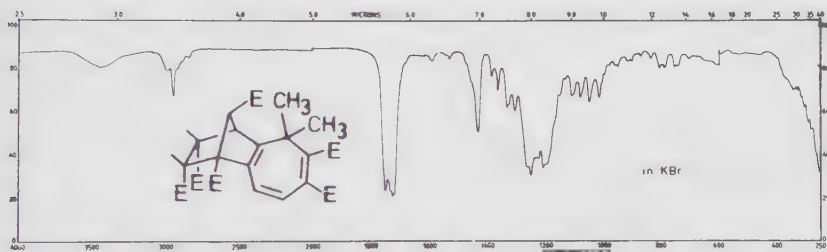


Abb. 58: IR-Spektrum von 261; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 2.62 und 3.02 (AB, J = 11.5 Hz, 2H), 6.19 (s, 3H), 6.23 (s, 3H), 6.25 (s, 3H), 6.35 (s, 3H), 6.38 (s, 3H), 6.43 (s, 3H), 6.94 (d, J = 1.5 Hz), 8.67 (s, 3H), 9.05 (s, 3H). Die Signale von drei Protonen werden durch die Estersignale verdeckt (in C₆D₆ nicht separierbar). Die Aufnahme des Spektrums bei 180 MHz liefert keine weitere Information. Bei Zusatz von Shiftreagenz [Eu(DPM)₃] läßt sich lediglich H-11 beobachten (d, J_{10,11} = 10.5 Hz).

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.4, 167.0, 165.7, 165.1, 164.4 (je s, C=O), 134.0, 124.3 (je s, C-6*, C-5*), 128.6, 123.6 (je d, C-4*, C-3*), 66.2 (d, C-12), 62.3 (s, C-1), 51.3, 50.8 (q, OCH₃), 50.3, 47.9 (je d, C-10*, C-11*),

48.4 (d, C-9), 34.6 (s, C-7), 22.8 (q, CH₃), 18.7 (q, CH₃). Die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar. Die Signale bei δ = 50.3 und 47.9 wurden C-10 und C-11 aufgrund des Vergleichs mit dem fast identischen Spektrum der dideuterierten Verbindung 263 zugeordnet. Sie weisen dort erwartungsgemäß eine wesentlich geringere Intensität auf. C-2 und C-8 sind nicht mit Sicherheit feststellbar. Ihnen muß wohl das breite, intensitätsschwache Signal um δ = 136.5 zugeordnet werden. Daraus ist zu schließen, daß 261 wahrscheinlich in zwei Konformationen vorliegt, die sich in zur NMR-Zeitskala vergleichbarer Zeit ineinander umwandeln.

MS (70 eV): m/e = 534 (M⁺, < 1 %), 475 (100 %).

C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂ (534.5)	Ber.	C	58.42	H	5.66
	Gef.	C	58.09	H	5.72

7,7-Dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8)-en-1,5,6,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (262)

1.06g (1.98 mmol) 243 werden in 50 ml abs. Methanol gelöst und nach Zugabe von 700 mg Pd/C 24 h bei 50°C und einem H₂-Druck von 100 atm. hydriert. Beim Einengen der Lösung wird 262 in Form weißer Kristalle erhalten, die aus Methanol umkristallisiert werden. Die Mutterlauge besteht aus einem Gemisch verschieden hoch hydrierter Produkte, die nicht weiter aufgetrennt werden konnten.

Ausbeute: 267 mg (25.2 %). Schmp.: 177 - 178°C.

UV (EtOH): ϵ_{210} = 5300.

IR (KBr) (Abb. 59): 2990, 2950 (C-H), 1735, 1710 (C=O),
1525 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): τ = 6.18 und 6.37 (AB, B-Teil teilweise verdeckt durch OCH₃, 2H), 6.23 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.29 (dd, 1H), 6.39 (s, 3H), 6.40 (s, 6H), 6.41 (s, 3H), 6.77-6.91 (m, 2H), 7.19 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.49 (ddd, 1H), 7.98 (dddd, 1H), 8.41 (dddd, 1H), 8.86 (s, 3H),

8.99 (s, 3H). $J_{3a,3e} = 16.5$ Hz, $J_{3a,4a} = J_{5,6} = 11.2$ Hz, $J_{3a,4e} = J_{3e,4a} = J_{4e,5} = 2.3$ Hz, $J_{3e,4e} = 5.5$ Hz, $J_{4a,4e} = 13.5$ Hz, $J_{4a,5} = 12.0$ Hz, $J_{9,10} = 3.8$ Hz, $J_{9,12} = 1.5$ Hz, $J_{10,11} = 10.2$ Hz.

Die Zuordnung der Signale (s. Abb. 26) und die Kopplungskonstanten sind durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.6, 172.0, 168.3, 167.6, 166.0 (C=O), 146.6, 136.7 (C-8, C-2), 65.9 (C-12), 64.0 (C-1), 51.5, 51.1, 50.9, 50.6 (OCH_3 , C-6, C-10), 50.0 (C-5), 47.2 (C-11), 46.1 (C-9), 36.5 (C-7), 30.1, 27.6 (C-4, C-3), 27.2 (CH_3), 22.3 (CH_3). Die Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit 261. Ein "off-resonance"-Spektrum konnte wegen der geringen Substanz-Menge nicht aufgenommen werden.

MS (70 eV): $m/e = 538$ (M^+ , 16 %), 506 (100 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$ (538.5)	Ber.	C 57.98	H 6.36
	Gef.	C 58.12	H 6.51

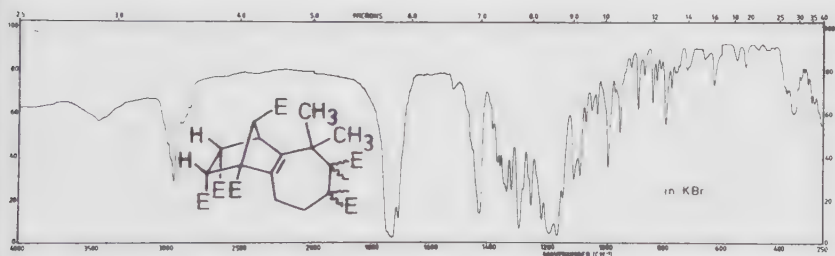


Abb. 59: IR-Spektrum von 262; E = CO_2CH_3 .

10,11-Dideutero-7,7-dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),3,5-trien-1,5,6,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (263)

1.06 g (1.98 mmol) 243 werden in 50 ml abs. Methanol gelöst und nach Zugabe von 50 mg Pd/C 10 h bei Raumtemperatur deuteriert (D_2 -Aufnahme ca. 2 mmol). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Methanol erhält man 993 mg (93.7 %) 263 in Form weißer Nadeln. Schmp.: 148-149 °C.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 307 \text{ nm} (3600)$.

IR (KBr) (Abb. 60): 2980, 2950 (C-H), 1750, 1720 (C=O),
1590, 1530 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃ + 10 % CCl₄): $\tau = 2.67$ und 2.99 (AB, J_{3,4} = 11.0 Hz), 6.21 (s, 3H), 6.25 (s, 6H), 6.37 (s, 3H), 6.39 (s, 3H), 6.44 (s, 3H), 6.97 (d, J_{9,12} = 1.5 Hz, 12-H), 8.68 (br. s, CH₃, 3H), 9.07 (s, CH₃, 3H). Das Signal für 9-H wird durch die Estersignale verdeckt.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.8, 169.6, 168.0, 167.5, 166.8 (C=O), 135.7, 126.0 (C-6*, C-5*), 130.3, 125.4 (C-3*, C-4*), 67.0 (C-12), 62.9 (C-1), 52.0, 51.3, 51.1 (OCH₃), 50.7, 48.2 (C-10*, C-11*), 48.7 (C-9), 34.7 (C-7), 22.7 (CH₃), 18.7 (CH₃). Die Zuordnung erfolgte aufgrund des Vergleichs mit 261. Die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar.

C ₂₆ H ₂₈ D ₂ O ₁₂ (536.5)	Ber.	C	58.20	H	6.01
	Gef.	C	58.54	H	5.87

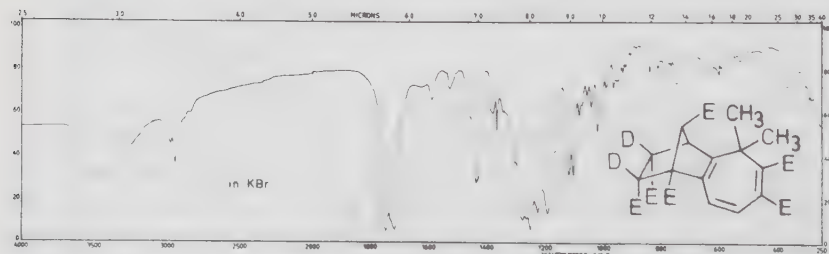


Abb. 60: IR-Spektrum von 263; E = CO₂CH₃.

7,7-Dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),3,5-trien-1,5,6,10,11-pentacarbonsäure-pentamethylester (266)

950 mg (2.0 mmol) 255 werden in 50 ml abs. Methanol gelöst und nach Zugabe von 70 mg Pd/C (10 %) 15 h bei Raumtemperatur hydriert (H₂-Aufnahme: ca. 50 ml). Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbliche Öl enthält laut NMR-Spektrum außer 266 kein anderes definiertes Produkt. Chromatographie an

einer Kieselgelsäule (10 x 3 cm; Benzol/Essigester 8:2) und Kristallisation aus Methanol liefern 870 mg (91.6 %) farblose Kristalle. Schmp.: 109-110°C.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 312 (3800), 220 nm (sh, 11000).

IR (KBr) (Abb. 61): 2980, 2950 (C-H), 1720 (C=O), 1585, 1540 cm⁻¹ (C=C).

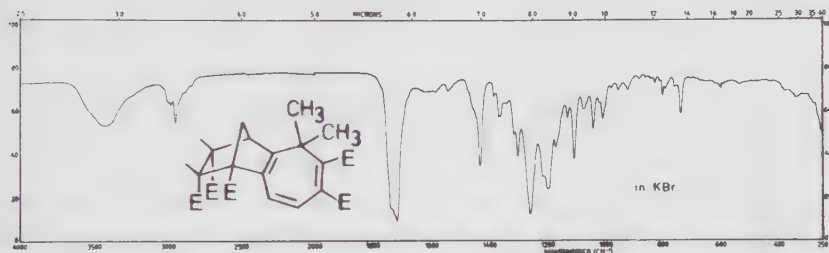


Abb. 61: IR-Spektrum von 266; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 3.0 und 3.11 (AB, $J_{3,4}$ = 11.0 Hz 3-H, 4-H), 6.21 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.39 (s, 9H), 6.60 (m, $b_{1/2}$ = 7 Hz, 9-H), 8.02 und 8.21 (AB, $J_{12a,12s}$ = 8.5 Hz, zusätzliche Aufspaltung im A- und B-Teil = ca. 1.5 Hz, 12^a-H, 12^s-H), 8.70 (s, CH₃, 3H), 9.00 (s, CH₃, 3H). Die Signale für 10-H und 11-H werden durch die Estersignale verdeckt. Durch Zusatz von Shiftreagenz [Eu(DPM)₃] kann lediglich das Signal für 11-H separiert werden (d, $J_{10,11}$ = 10-11 Hz).

C ₂₄ H ₂₈ O ₁₀ (476.5)	Ber.	C	60.50	H	5.92
	Gef.	C	60.70	H	5.81

3,3-Dimethyl-11,12-diaza-tetracyclo[7.5.1.0^{2,8}.0^{10,14}]pentadeca-2(8),4,6,11-tetraen-hexacarbonsäure-4,5,9,10,14,15-hexamethylester (267)

800 mg (1.5 mmol) 243 werden in 30 ml Ether gelöst und mit der äquimolaren Menge CH₂N₂ (gelöst in Ether) 19 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei bilden sich nach Ausweis des Protonenspektrums 267 und 268 im Verhältnis 4:1 neben undefinierten, wahrscheinlich höhermolekularen Verbindungen. Nicht umgesetztes CH₂N₂ wird entfernt und die Lösung filtriert. Beim Einengen erhält man farblose Kristalle 267, die aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 508 mg (59 %).

Schmp.: 164-166°C. Es ist keine N₂-Entwicklung zu beobachten.

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 306 \text{ nm} (3500)$.

IR (KBr) (Abb. 62): 2950 (C-H), 1735, 1720 (C=O), 1590 (C=C), 1560 cm⁻¹ (N=N).

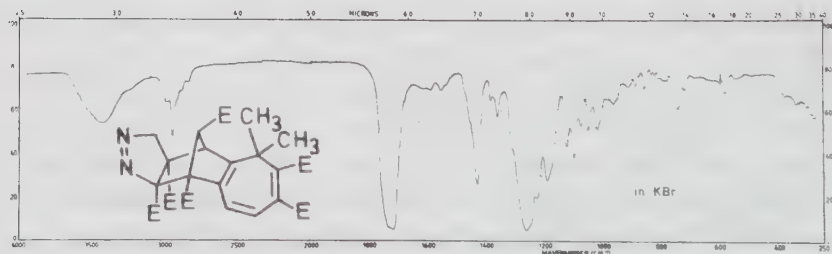


Abb. 62: IR-Spektrum von 267; E = CO₂CH₃.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.56$ und 2.96 (AB, $J = 11.5 \text{ Hz}$, 2H), 4.86 und 5.24 (AB, $J = 20.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.20 (s, 3H), 6.25 (s, 9H), 6.37 (s, 3H), 6.48 (s, 3H), 6.62 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.61 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.63 (br. s, 3H), 9.05 (br. s, 3H).

C₂₇H₃₀N₂O₁₂ (574.5)

Ber.	C	56.44	H	5.26	N	4.88
Gef.	C	56.44	H	5.13	N	5.00

268 konnte nicht rein isoliert werden. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches sind folgende Werte zu entnehmen (CDCl_3): $\tau = 2.8$ und 3.0 (AB, $J = 11-12$ Hz), 5.6 und 5.8 (AB, $J = \text{ca. } 20$ Hz), 7.8 (d, $J = 1.5$ Hz), 8.5 (s, CH_3), 8.9 (s, CH_3). Die anderen Signale werden durch die intensiveren von 267 verdeckt.

6,6-Dimethyl-tetracyclo[7.2.1.0²,5.0²,8]dodeca-3,7,10-trien-1,5,7,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (271)

1.0 g (1.88 mmol) 243 wird in 300 ml CH_3CN /Ether $1:3$ gelöst und 85 min bestrahlt (150 W; Pyrexfilter; Außenkühlung -20°C). Die tiefgelb gefärbte Lösung enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 271 als einziges definiertes Produkt. Chromatographie über Kieselgel (Säule 6×4.5 cm; Benzol/Essigester $8:2$) ergibt 850 mg (85%) 271 als gelbliches Öl, wovon 480 mg (48%) aus Cyclohexan/ CCl_4 $1:1$ in Form farbloser Kristalle erhalten werden. (Vgl. Lit.45).

Schmp.: $124-125^\circ\text{C}$.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 272 (6500), 241 nm (6300).

IR (KBr)(Abb. 63): 2990 , 2950 , 2840 (C-H), 1735 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).

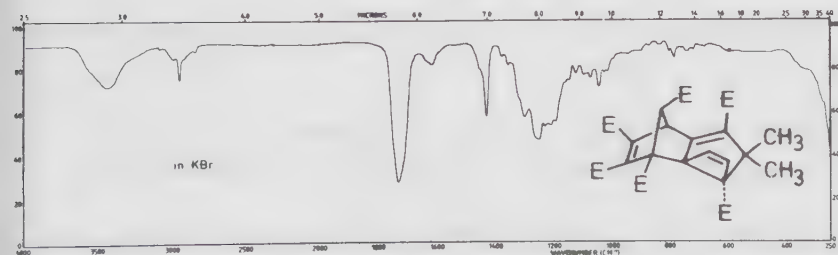


Abb. 63: IR-Spektrum von 271; E = CO_2CH_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 3.72$ und 4.08 (AB, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.61 (d, $J = 1.5$ Hz), 6.26 (s, 15H), 6.41 (s, 3H), 8.62 (s, 3H), 9.03 (s, 3H). Das Signal eines Protons wird durch die Estersignale verdeckt.

^{13}C -NMR (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 166.4, 165.7, 164.5, 161.5, 161.2$ (je s, $\text{C}=\text{O}$), $158.7, 156.1$ (je s, $\text{C}=\text{O}^*, \text{C}-8^*$), $144.1, 136.1$ (je s, $\text{C}-10^*, \text{C}-11^*$), $140.2, 135.6$ (d, $\text{C}-4^*, \text{C}-3^*$), 130.2 (s, $\text{C}-7$), $71.1, 65.7, 61.4$ (je s, $\text{C}-5^*, \text{C}-2^*, \text{C}-1^*$), 67.1 (d, $\text{C}-12$), $51.3, 51.0, 50.7, 50.2, 50.0$ (q, OCH_3), 48.6 (d, $\text{C}-9$), 23.4 (q, CH_3), 20.1 (q, CH_3). Die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar. Das Signal für C-6 wird nicht beobachtet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ (532.5)	Ber.	C	58.64	H	5.30
	Gef.	H	58.57	H	5.32

Anmerkung: Laut NMR-Kontrolle entsteht bei der Photolyse 243 → 271 intermediär 278. Bricht man z.B. die Belichtung ab, sobald 243 fast ganz umgesetzt ist, so erhält man ein Gemisch von 278 und 271 im Verhältnis ca. 3:2. Eine hieraus durch fraktionieren-
de PSC an Kieselgel (Benzol/Essigester 8:2) gewonnene Probe 278 ist laut ^1H -NMR, IR und DC identisch mit dem Produkt der Thermolyse von 271 (s.S. 197).

Bei der Belichtung von 243 mit einer 450 Watt Quecksilberhochdrucklampe (Pyrexfilter) ist NMR-spektroskopisch (60 MHz, CCl_4) im Reaktionsgemisch neben 271 auch wenig 272 (ca. 5 %) zu erkennen: $\tau = 3.8$ und 4.3 (AB, $J = 3.0$ Hz), 8.7 (s, CH_3), 8.85 (s, CH_3). Die anderen Signale werden durch die wesentlich intensiveren von 271 überlagert. 272 konnte nicht rein isoliert werden.

6,6-Dimethyl-tetracyclo[7.2.1.0^{2,5}.0^{2,8}]dodeca-3,7,10-trien-1,5,7,10,11-pentacarbonsäure-pentamethylester (273) und (274)

1.0 g (2.1 mmol) 255 wird in 300 ml abs. CH_3CN gelöst und mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 Hanau; Pyrexfilter; Außenkühlung -30°C) 3.5 h bestrahlt. Laut ^1H -NMR-Spektrum bilden sich 273 und 274 in etwa gleichen Anteilen neben ca. 10 % nicht definierten Produkten. Durch wiederholte fraktionierende PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 erhält man ca. 300 mg (30 %) 273 ($R_F = 0.4$) und ca. 150 mg (15 %) 274 ($R_F = 0.5$) als farblose Öle. Letzte Spuren von Verunreinigungen konnten nicht entfernt

werden (Kristallisationsversuche blieben ohne Erfolg). Durch Aufarbeitung der anfallenden Mischzonen können die Ausbeuten an 273 und 274 erhöht werden.

273:

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 266 (6900), 240 nm (7300).

IR (CCl_4) (Abb. 64): 2985, 2940, 2830 (C-H), 1735, 1730, 1722 (C=O), 1612 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.63 und 3.71 (AB, J = 3.0 Hz, 2H), 5.88 (m, 1H), 6.31 (s, 6H), 6.34 (s, 6H), 6.47 (s, 3H), 7.40 und 7.60 (AB, J = 9.5 Hz, zusätzliche Kopplung im A- und B-Teil = 1.3 Hz), 8.64 (s, 3H), 9.00 (s, 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (474.5)	Ber.	C	60.75	H	5.52
	Gef.	C	60.41	H	5.63

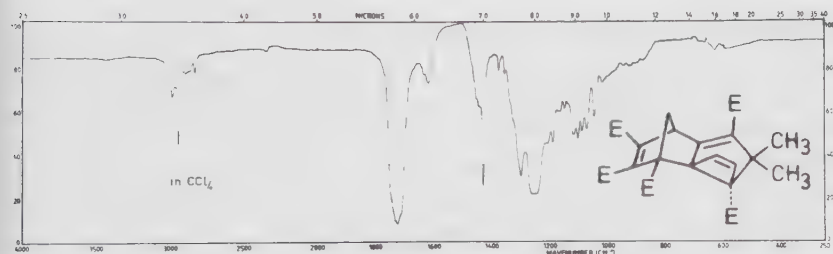


Abb. 64: IR-Spektrum von 273; E = CO_2CH_3 .

274:

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 241 nm (11250); ϵ_{266} = 5300.

IR (CCl_4) (Abb. 65): 2995, 2955, 2840 (C-H), 1735, 1727 (C=O), 1635, 1622 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): τ = 3.60 und 3.72 (AB, J = 3.0 Hz, 2H), 5.57 (m, 1H), 6.28 (br. s, 9H), 6.42 (s, 3H), 6.46 (s, 3H), 7.34 und 7.97 (AB, J = 9.5 Hz; zusätzliche Kopplung im A-Teil = 2.0 Hz, im B-Teil = 1.5 Hz), 8.61 (s, 3H), 8.87 (s, 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (474.5)	Ber.	C	60.75	H	5.52
	Gef.	C	60.33	H	5.81

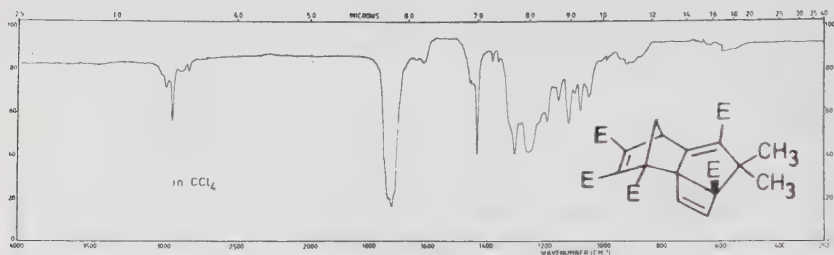


Abb. 65: IR-Spektrum von 274; E = CO₂CH₃.

Anmerkung: Die NMR-Kontrolle zeigt, daß bei der Photolyse 255 → 273 + 274 intermediär 279 entsteht (s.S. 198).

Umsetzung des Photoproduktes 271 mit Diazomethan:

800 mg (1.5 mmol) 271 werden in 30 ml Ether gelöst und mit der äquimolaren Menge CH₂N₂ (gelöst in Ether) 19 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nicht umgesetztes CH₂N₂ wird entfernt und die Lösung filtriert. Beim Einengen erhält man farblose Kristalle 276, die aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 672 mg (84 %).

Schmp.: ab 175°C langsame Zersetzung. Die Hauptmenge schmilzt bei 187-188°C; ab 190°C deutliche N₂-Entwicklung.

UV (CH₃CN): λ_{sh} (ε) = 236 (4700), 216 nm (6400).

IR (KBr) (Abb. 66): 3000, 2955, 2920, 2840 (C-H), 1725 (C=O), 1625, 1565 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 3.66 und 3.92 (AB, J = 3.0 Hz, 2H), 5.18 und 5.49 (AB, J = 18.0 Hz, 2H), 6.19 (s, 3H), 6.22 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.28 (s, 6H), 6.36 (s, 3H), 8.35 (s, 3H), 8.82 (s, 3H).

Die Signale von zwei Protonen werden durch die Estersignale verdeckt.

C ₂₇ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ (574.5)	Ber.	C	56.44	H	5.26	N	4.88
	Gef.	C	56.28	H	5.17	N	5.12

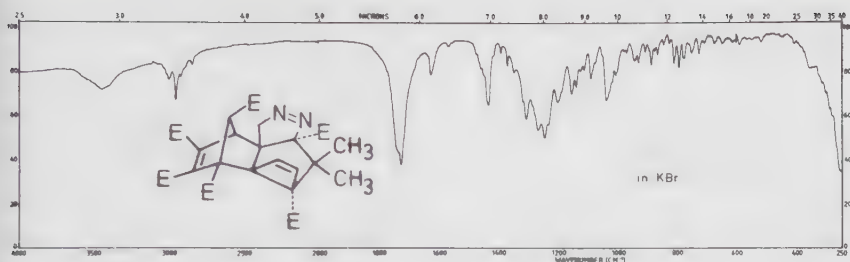


Abb. 66: IR-Spektrum von 276; E = CO₂CH₃.

6,6-Dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,4,7,10-tetraen-1,5,7,10,11,12-hexacarbonsäure-hexamethylester (278)

216 mg (1.0 mmol) 271 werden in einer Sublime bei 150°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) sublimiert. Man erhält 278 fast quantitativ als amorphe farblose Masse. (Vgl. Lit. 45).

UV (EtOH): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 305 \text{ nm} (5350)$; $\epsilon_{230} = 10000$.

IR (CCl₄) (Abb. 67): 2990, 2950, 2840 (C-H), 1740, 1725 (C=O), 1620 (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.60$ und 3.27 (AB, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.98 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.19 (s, 3H), 6.22 (s, 3H), 6.26 (s, 6H), 6.32 (s, 3H), 6.38 (s, 3H), 8.67 (s, 3H), 9.07 (s, 3H). Das Signal eines Protons wird durch die Estersignale verdeckt.

¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.8, 164.7, 164.4, 159.7, 159.4 (C=O), 143.6, 142.3 (C-11*, C-10*), 137.5, 134.0, 132.4, 130.9 (C-2*, C-8*, C-5*, C-7*), 126.1, 126.0 (C-3*, C-4*), 68.4 (C-12), 64.5 (C-1), 51.5, 51.2, 50.9, 50.7 (OCH₃ + C-9), 35.9 (C-6), 24.7, 24.1 (CH₃).

Die Zuordnung erfolgte aufgrund der Signalintensitäten und des Vergleichs mit 243. Die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar.

C ₂₆ H ₂₈ O ₁₂ (532.5)	Ber.	C	58.64	H	5.30
	Gef.	C	58.83	H	5.27

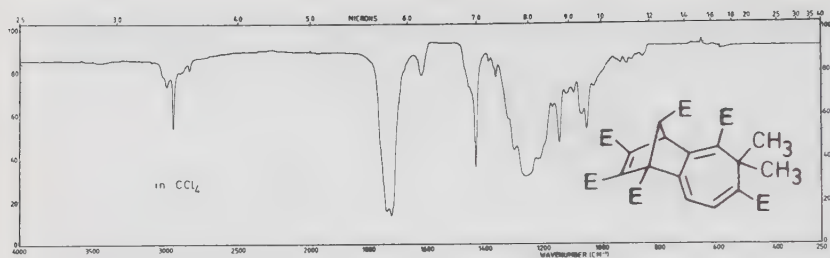


Abb. 67: IR-Spektrum von 278; E = CO₂CH₃.

6,6-Dimethyl-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,4,7,10-tetraen-1,5,7,10,11-pentacarbonsäure-pentamethylester (279)

Je 80 mg 273 bzw. 274 werden in 0.3 ml säurefreiem Perchlorbutadien in einem NMR-Röhrchen thermolysiert. Nach 5 min bei 100°C ist keine Umsetzung zu beobachten. Nach 6 min bei 150°C sind beide Proben vollständig umgesetzt. Laut NMR-, IR- und DC-Kontrolle bildet sich jeweils praktisch quantitativ 279, das durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 als farbloses Öl erhalten wird. Bereits in den Ausgangsprodukten enthaltene Spuren von Verunreinigungen konnten nicht abgetrennt werden. Kristallisationsversuche führten zu keinem Ergebnis.

Ausbeute: fast quantitativ

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 302 nm (5300).

IR (CCl₄) (Abb. 68): 2995, 2950, 2840 (C-H), 1735, 1722 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 3.12 und 3.31 (AB, J = 7.0 Hz, 2H), 6.08 (m, 1H), 6.21 (s, 3H), 6.24 (s, 3H), 6.26 (s, 3H), 6.28 (s, 3H), 6.31 (s, 3H), 7.48 und 7.73 (AB, J = 8.5 Hz; zusätzliche Kopplung im A- und B-Teil = 1.6 Hz, 2H), 8.78 (s, 3H), 8.88 (s, 3H).

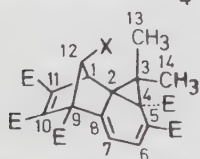
C₂₄H₂₆O₁₀ (474.5)

Ber.	C	60.75	H	5.52
Gef.	C	60.37	H	5.81

12. ANHANG: Röntgenstrukturanalyse des Bisadduktes 243 von ADM an das Isopropylidenquadricyclan 40.

Die Röntgenstrukturanalyse von 243, für die ich J.P. Declercq, G. Germain und H. Henke (192) danke, bestätigt die bereits aufgrund spektroskopischer und chemischer Informationen (vgl. Kap. 8 und 9) abgeleitete Struktur.

243 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pn2_1a$ mit $a = 11.994 (4) \text{ \AA}$, $b = 18.577 (6) \text{ \AA}$, $c = 11.627 (4) \text{ \AA}$ und 4 Formeleinheiten, $d_4^{20} = 1.365 \text{ gcm}^{-3}$, $R = 0.062$ (für 2648 Reflexe).



243: X = E, 255: X = H

Der Dreiring und der fast ebene Sechsring (C-2, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8) schließen einen Winkel von 69° ein. Der kürzeste Kontakt-Abstand zwischen benachbarten Molekülen beträgt $3.14 \text{ \AA}$.

Die wichtigsten Bindungsabstände in $\text{\AA}$ und Bindungswinkel (Standardabweichungen):

C-1/C-2	1.558(7)	C-3/C-4	1.559(8)	C-7 /C-8	1.336(7)
C-1/C-11	1.525(7)	C-3/C-13	1.520(8)	C-8 /C-9	1.527(7)
C-1/C-12	1.558(6)	C-3/C-14	1.536(9)	C-9 /C-10	1.540(8)
C-2/C-3	1.507(8)	C-4/C-5	1.486(7)	C-9 /C-12	1.563(7)
C-2/C-4	1.549(8)	C-5/C-6	1.356(9)	C-10/C-11	1.341(7)
C-2/C-8	1.497(7)	C-6/C-7	1.440(9)		

C-2 /C-1/C-11	106.8(4)	C-2 /C-4 /C-3	58.0(4)
C-2 /C-1/C-12	98.8(3)	C-2 /C-4 /C-5	114.8(5)
C-11/C-1/C-12	98.7(4)	C-3 /C-4 /C-5	115.9(5)
C-1 /C-2/C-3	120.5(4)	C-4 /C-5 /C-6	122.5(5)
C-1 /C-2/C-4	126.3(4)	C-5 /C-6 /C-7	122.2(5)
C-1 /C-2/C-8	103.5(4)	C-6 /C-7 /C-8	120.0(5)
C-3 /C-2/C-4	61.3(4)	C-2 /C-8 /C-7	123.4(5)
C-3 /C-2/C-8	126.4(5)	C-2 /C-8 /C-9	105.8(4)
C-4 /C-2/C-8	115.6(4)	C-7 /C-8 /C-9	128.4(5)
C-2 /C-3/C-4	60.7(4)	C-8 /C-9 /C-10	101.6(4)
C-2 /C-3/C-13	120.0(5)	C-8 /C-9 /C-12	102.1(4)
C-2 /C-3/C-14	118.4(5)	C-10/C-9 /C-12	97.6(4)
C-4 /C-3/C-13	118.9(5)	C-9 /C-10/C-11	108.2(5)
C-4 /C-3/C-14	116.7(5)	C-1 /C-11/C-10	107.9(4)
C-13/C-3/C-14	112.8(5)	C-1 /C-12/C-9	94.4(4)

Die zu 243 analoge Struktur des Pentaesters 255 (X = H) wurde von R.E. Davis röntgenographisch bestätigt (194). Auf die Wiedergabe der noch nicht verfeinerten Daten wird verzichtet.

13. LITERATUR

- 1 M. Charton, "The Chemistry of Alkenes", J. Zabicky, Ed., Interscience, New York, 1970, Kap. 10, S. 511 ff. und dort zitierte Literatur
- 2 Übersicht: Nachr.Chem.Techn. 20, 188 (1972)
- 3 S. Winstein, Quart.Rev. 23, 141 (1969)
- 4 M.J. Goldstein und R. Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 93, 6193 (1971)
- 5 Vgl. z.B. H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem.Ber. 109, 2823 (1976)
- 6 W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1976, 4057
- 7 H. Prinzbach und D. Hunkler, Chem.Ber. 106, 1804 (1973)
- 8 H.C. Volger, H. Hogeveen und M.M.P. Gaasbeek, J.Amer.Chem. Soc. 91, 218 (1969)
- 9a H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv.Chim.Acta 51, 438 (1968)
b H.-D. Martin, Chem.Ber. 107, 477 (1974)
c D.H. Aue und M.J. Meshishnek, J.Amer.Chem.Soc. 99, 223 (1977)
- 10 Eine entsprechende Mitteilung wurde widerlegt durch: S.C. Clarke und B.L. Johnson, Tetrahedron 24, 5067 (1968)
- 11 R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969)
- 12a Literaturübersicht: H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Chem.Ber. 106, 1822 (1973); s. dort Fußnote 5
b T.R. Kelly, Tetrahedron Lett. 1973, 437
- 13 M.A. Battiste, J.M. Coxon, R.G. Posey, R.W. King, M. Mathew und G.J. Palenik, J.Amer.Chem.Soc. 97, 945 (1975)
- 14 J.M. Coxon, M. de Bruijn und C.K. Lau, Tetrahedron Lett. 1975, 337
- 15 H. Wollweber, "Diels-Alder-Reaktionen", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1972
- 16 R. Aumann, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2631 (1974)
- 17 D.J. Pasto, J.K. Borchardt, T.P. Fehlner, H.F. Baney und M.E. Schwartz, J.Amer.Chem.Soc. 98, 526 (1976) und dort zit. Lit.
- 18a D.J. Pasto und A.F.-T. Chen, Tetrahedron Lett. 1973, 713
b D.J. Pasto, A.F.-T. Chen und G. Binsch, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1553 (1973)
- 19 S. Sarel und E. Breuer, J.Amer.Chem.Soc. 81, 6522 (1959)
- 20 S. Sarel, A. Felzenstein und J. Yovell, J.C.S. Chem.Comm. 1973, 859
- 21a S. Sarel, A. Felzenstein und J. Yovell, J.C.S. Chem.Comm. 1974, 753
b A. Felzenstein, S. Sarel und J. Yovell, ebenda 1975, 918

- 22 S. Nishida, I. Moritani und T. Teraji, J.Org.Chem. 38, 1878 (1973) und dort zit. Lit.
- 23a Y.C. Toong, W.T. Borden und A. Gold, Tetrahedron Lett. 1975, 1549
b R. Askani und M. Wieduwilt, Chem.Ber. 109, 1887 (1976)
- 24 J.E. Baldwin und R.K. Pinschmidt, Jr., Tetrahedron Lett. 1971, 935
- 25a F.W. Fowler, Angew.Chem. 83, 148 (1971)
b S.R. Tanny und F.W. Fowler, J.Org.Chem. 39, 2715 (1974)
- 26 R. Askani und J.P. Chesick, Chem.Ber. 106, 8 (1973) und dort zit. Lit.
- 27 L.I. Smith und E.R. Rogier, J.Amer.Chem.Soc. 73, 3840 (1951)
- 28 D.S. Magrill, J. Altmann und D. Ginsburg, Isr.J.Chem. 7, 479 (1969)
- 29 A. de Meijere, Chem.Ber. 107, 1702 (1974) Vgl. auch:
D. Kaufmann, A. de Meijere, B. Hingerty und W. Saenger, Angew.Chem. 87, 842 (1975)
- 30 H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, Angew.Chem. 80, 910 (1968) Vgl. auch:
R.S.H. Liu, Tetrahedron Lett. 1969, 1409
- 31 C.D. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4273 (1966)
- 32 H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968)
- 33 G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem.Ber. 104, 182 (1971)
- 34 R. Noyori, I. Umeda, H. Kawauchi und H. Takaya, J.Amer.Chem.Soc. 97, 812 (1975)
- 35a H. Tanida und T. Tsushima, Tetrahedron Lett. 1972, 395
b H. Tanida, T. Tsushima und Y. Terui, ebenda 1972, 399
- 36 T. Sasaki, K. Kanematsu, I. Ando und O. Yamashita, J.Amer.Chem.Soc. 98, 2686 (1976)
- 37a W. Eberbach, M. Perroud - Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv.Chim.Acta 54, 2579 (1971)
b H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem.Ber. 106, 3824 (1973)
- 38 J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg 1974
- 39 H. Prinzbach und H. Babsch, Angew.Chem. 87, 772 (1975)
- 40 H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, Tetrahedron Lett. 1977, 1355
- 41 S.R. Tanny und F.W. Fowler, J.Amer.Chem.Soc. 95, 7320 (1973)
- 42 I. Tabushi, K. Yamamura und Z. Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 94, 787 (1972)
- 43 E. Haselbach und H.-D. Martin, Helv.Chim.Acta 57, 472 (1974)
- 44 H. Prinzbach und J. Rivier, Angew.Chem. 79, 1102 (1967)

- 45 J. Rivier, Dissertation, Univ. Lausanne 1968
- 46 J. Sauer, Angew.Chem. 78, 233 (1966)
- 47 P. Yates in "Advances in Alicyclic Chemistry" (ed. H. Hart u. G.J. Karabatsos), Bd.2, 59 (1968), Academic Press, New York
- 48 E.D. Bergmann, Chem.Rev. 68, 41 (1968)
- 49a J.H. Day, Chem.Rev. 53, 167 (1953)
- b R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander, Helv.Chim. Acta 54, 1037 (1971)
- c W. Freiesleben, Angew.Chem. 75, 576 (1963)
- 50a S. Seltzer in "Advances in Alicyclic Chemistry" (ed. H. Hart u. G.J. Karabatsos), Bd.2, 4 (1968), Academic Press, New York
- b J. Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967)
- 51 K. Alder und W. Trimborn, Liebigs Ann. Chem. 566, 1,27,58 (1950)
- 52 H. Prinzbach und J. Rivier, Helv.Chim.Acta 53, 2201 (1970)
- 53 W. Auge, Dissertation, Univ. Freiburg 1970
- 54 R.C. Cookson, J. Dance und M. Godfrey, Tetrahedron 24, 1529 (1968)
- 55 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 56a P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv.Chim.Acta 54, 1072 (1971)
- b P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, ebenda 52, 1745 (1969)
- 57 R. Hoffmann, Acc.Chem.Res. 4, 1 (1971)
- 58 R.W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew.Chem. 84, 533 (1972)
- 59 H.-D. Martin und D. Forster, Angew.Chem. 84, 65 (1972)
- 60a R.W. Hoffmann und H. Kurz, Chem.Ber. 108, 119 (1975)
- b L.A. Paquette und M.J. Broadhurst, J.Org.Chem. 38, 1893 (1973)
- 61 M.B. Robin und N.A. Kuebler, J.Chem.Phys. 44, 2664 (1966)
- 62 C.F. Wilcox, Jr., S. Winstein und W.G. McMillan, J.Amer.Chem. Soc. 82, 5450 (1960)
- 63 A.T. Blomquist und E.C. Winslow, J.Org.Chem. 10, 149 (1945)
- 64 L. Knothe, H. Fritz, J. Werp, H. Babsch und H. Prinzbach, Liebigs Ann.Chem., 1977, 709
- 65 D.J. Sardella, J.Amer.Chem.Soc. 98, 2100 (1976)
- 66 J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7107 (1970)
- 67 K. Tori, R. Muneyuki und H. Tanida, Can.J.Chem. 41, 3142 (1963)
- 68a G.A. Olah und A.M. White, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6883 (1969)
- b G.A. Olah, A.M. White, J.R. DeMember, A. Commeyras und C.Y. Lui, ebenda 92, 4627 (1970)

- 69 R.C. Haddon, J.Amer.Chem.Soc. 97, 3608 (1975), und dort zitierte Literatur
- 70 G. Dallinga und L.H. Toneman, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 87, 805 (1968)
- 71 S.J. Cristol und R.L. Snell, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1950 (1958)
- 72a W.L. Dilling, Chem.Rev. 66, 373 (1966)
b D. Seyferth und A.B. Evnin, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1468 (1967)
c A.A. Gorman und J.B. Sheridan, Tetrahedron Lett. 1969, 2569
d H. Prinzbach und M. Thyges, Chem.Ber. 104, 2489 (1971)
e J.R. Edman, J.Org.Chem. 32, 2920 (1967)
f J.R. Edman und H.E. Simmons, ebenda 33, 3808 (1968)
- 73a R. Steinmetz, Fortschr.Chem.Forsch. 7, 445 (1967)
b s. Lit. 52; 72d
- 74 J.M. Landesberg und J. Sieczkowski, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2120 (1969)
- 75 H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv.Chim.Acta 53, 2219 (1970)
- 76a H. Prinzbach, M. Argüelles und E. Druckrey, Angew.Chem. 78, 1057 (1966)
b H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia 21, 469 (1967)
c E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas und G. de Pinto, Tetrahedron Lett. 1967, 2415
d P. Deslongchamps und J. Kallos, Can.J.Chem. 45, 2235 (1967)
e H. Prinzbach und P. Vogel, Helv.Chim.Acta 52, 396 (1969)
f s. Lit. 37a
g H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G.v.Veh, Chem.Ber. 101, 4066 (1968)
h H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Lett. 1967, 3713
- 77a H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew.Chem. 80, 78 (1968)
b R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv.Chim. Acta 51, 888 (1968)
c s. Lit. 37b; 38
- 78a G. Kaupp, Angew.Chem. 83, 361 (1971)
b G. Kaupp, Liebigs Ann.Chem. 1973, 844
- 79a H.E. Zimmermann und A.A. Baum, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3646 (1971)
b H.E. Zimmermann, P. Hackett, D.F. Juers, J.M. McCall und B. Schröder, ebenda 93, 3653 (1971) und dort zit. Lit.
- 80a J.R. Edman, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3454 (1966)
b W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, Helv.Chim.Acta 53, 1235 (1970)
c J. Ipaktschi, Tetrahedron Lett. 1970, 3183
d M.G. Waite, G.A. Sim, C.R. Olander, R.J. Warnet und D.M.S. Wheeler, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7763 (1969)
- 81 P. Würsch, Dissertation, Univ. Lausanne 1970

- 82a D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg 1972
b D. Stusche und H. Prinzbach, Chem.Ber. 106, 3817 (1973)
- 83a J. Perreten, Dissertation, Univ. Lausanne 1970
b G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, Chem.Ber. 103, 2288 (1970)
- 84a H.-J. Herr, Dissertation, Univ. Freiburg 1972
b H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, Angew.Chem. 84, 113 (1972)
c H. Prinzbach und H.-J. Herr, ebenda 84, 117 (1972)
- 85a H. Prinzbach und H. Sauter, Angew.Chem. 84, 115 (1972)
b H. Prinzbach und H. Sauter, Tetrahedron Lett. 1974, 3049
c H. Sauter, Dissertation, Univ. Freiburg 1973
- 86 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, J.Amer. Chem.Soc. 92, 2377 (1970)
- 87 H.K. Hall, Jr., C.D. Smith und J.H. Baldt, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3197 (1973)
- 88 D.S. Kabakoff, J.-C.G. Bünzli, J.F.M. Oth, W.B. Hammond und J.A. Berson, J.Amer.Chem.Soc. 97, 1510 (1975)
- 89 R.B. Turner, P. Goebel, B.J. Mallon, W. von E. Doering, J.F. Coburn, Jr. und M. Pomerantz, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4315 (1968)
- 90 K.B. Wiberg und H.A. Connon, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5411 (1976)
- 91 M. Joyeux, Dissertation, Univ. Lausanne 1969
- 92a H. Hogeveen und H.C. Volger, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2486 (1967)
b W.G. Dauben und A.J. Kielbania, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 93, 7345 (1971)
- 93 L.A. Paquette und L.M. Leichter, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1765 (1970)
- 94 H.M. Frey, J.Chem.Soc. 1964, 365
- 95a C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S.G. Cohen, J.Amer.Chem. Soc. 86, 679 (1964)
b M.L. Halberstadt und J.P. Chesick, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2688 (1962)
- 96 H.M. Frey und R. Walsh, Chem.Rev. 69, 103 (1969)
- 97 R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen, Helv.Chim. Acta 60, 1325 (1977)
- 98a J.P. Chesick, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3250 (1962)
M.J. Jorgenson, T.J. Clark und J. Corn, ebenda 90, 7020 (1968)
- 99 E.L. Allred und J.C. Hinshaw, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6885 (1968)
- 100 R.J. Böttcher, H. Röttle, G. Schröder und J.F.M. Oth, Tetrahedron Lett. 1968, 3935
- 101 P. Wieland und H. Kaufmann, "Die Woodward-Hoffmann Regeln. Einführung und Handhabung", Birkhäuser Verlag, Basel 1972
- 102 G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 105

- 103a R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907
b H. Günther, ebenda 1970, 5173
c R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J.Amer.Chem.Soc. 93, 6941 (1971)
- 104 Für die Wirkung von π -Donatoren an mono- und bicyclischen Cyclopropan-Verbindungen vgl. z.B. J.J. Tufariello und A.C. Bayer, Tetrahedron Lett. 1972, 3551
- 105 H. Hogeveen und B.J. Nusse, Tetrahedron Lett. 1973, 3667
- 106 S.F. Nelsen, J.P. Gillespie, P.J. Hintz und E.D. Seppanen, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8380 (1973)
- 107 R.W. Hoffmann und R. Schüttler, Chem.Ber. 108, 844 (1975)
- 108 K. Hafner, Angew.Chem. 75, 1041 (1963)
- 109 H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1975, 4677
- 110 P.R. Storz und S.R. Fahrenholtz, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1270 (1964)
- 111 D.M. Lemal, R.A. Lovald und R.W. Harrington, Tetrahedron Lett. 1965, 2779
- 112a P.G. Gassman und D.S. Patton, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7276 (1968)
b R.W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969)
- 113 H. Prinzbach und J. Rivier, Angew.Chem. 79, 1101 (1967)
- 114 W.G. Dauben und R.L. Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961)
- 115 H. Musso und U. Biethan, Chem.Ber. 100, 119 (1967)
- 116a J.P. Pete, Bull.Soc.Chim.Fr. 1967, 357
b M. Brookhart, G.C. Levy und S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1735 (1967)
c H.G. Richev, Jr. und R.K. Lustgarten, ebenda 88, 3136 (1966)
d J. Sekuur und P. Kranenburg, Tetrahedron Lett. 1966, 4769
- 117 J.M. Landesberg und J. Sieczkowski, J.Amer.Chem.Soc. 93, 972 (1971)
- 118 H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129
- 119 R.W. Hoffmann, H. Kurz, M.T. Reetz und R. Schüttler, Chem. Ber. 108, 109 (1975)
- 120 H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, Angew.Chem. 85, 1106 (1973)
- 121a S.F. Nelsen, J.P. Gillespie und P.J. Hintz, Tetrahedron Lett. 1971, 2361
b D. Quarroz, J.-M. Sonney und P. Vogel, Chimia 29, 306 (1975) und dort zit. Lit.
- 122 Übersicht: J.F. Liebman und A. Greenberg, Chem.Rev. 76, 311 (1976)

- 123 G. Philipposian, Dissertation, Univ. Lausanne 1971
- 124a L. Cassar und J. Halpern, J.C.S.Chem.Comm. 1970, 1082
b R. Aumann, J.Organomet.Chem. 76, C 32 (1974)
- 125 Übersicht: P.G. Gassman, Acc.Chem.Res. 4, 128 (1971)
- 126 H.A. Kinsky, Staatsarbeit, Univ. Freiburg 1970
- 127a B.E. Smart, J.Amer.Chem.Soc. 96, 929 (1974)
b W. Friedrichsen, E. Büldt und R. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1975, 1137
- 128 M. Thyges, Dissertation, Univ. Lausanne 1970
- 129a K.J. Klabunde und D.J. Burton, J.Amer.Chem.Soc. 94, 820 (1972)
b S.A. Holmes und T.D. Thomas, ebenda 97, 2337 (1975)
- 130 W. Eberbach, Chem.Ber. 107, 3287 (1974)
- 131 M.S. Platz, D.R. Kelsey, J.A. Berson, N.J. Turro und M. Mirbach, J.Amer.Chem.Soc. 99, 2009 (1977)
- 132 J.F.M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971) und dort zit. Lit.
- 133a F.A.L. Anet und L.A. Bock, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7130 (1968)
b D. Bryce-Smith, A. Gilbert und J. Grzonka, Angew.Chem. 83, 804 (1971)
- 134 R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew.Chem. 76, 36 (1964)
- 135 G. Schröder, "Cyclooctatetraen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1965)
- 136 L.A. Paquette, Tetrahedron 31, 2855 (1975) und dort zit. Lit.
- 137 P. Ganis, A. Musco und P.A. Temussi, J.Phys.Chem. 73, 3201 (1969)
- 138 N.L. Allinger, J.T. Sprague und C.J. FINDER, Tetrahedron 29, 2519 (1973) und dort zit. Lit.
- 139a L.A. Paquette, J.M. Photis, K.B. Gifkins und J. Clardy, J.Amer.Chem.Soc. 97, 3536 (1975)
b L.A. Paquette, J.M. Photis und G.D. Ewing, ebenda 97, 3538 (1975)
c L.A. Paquette und J.M. Photis, ebenda 98, 4936 (1976)
- 140 R.N. Warrenner, E.E. Nunn und M.N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1976, 2355 und dort zit. Lit.
- 141 E. Vogel, H. Kiefer und W.R. Roth, Angew.Chem. 76, 432 (1964)
- 142a R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, Angew.Chem. 77, 353 (1965)
b R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen und W. Hechtel, Tetrahedron Lett. 1968, 5215
- 143 R. Askani, Chem.Ber. 102, 3304 (1969)
- 144 P.J. Collin und W.H.F. Sasse, Tetrahedron Lett. 1968, 1689
- 145 L.A. Paquette, J.C. Philips und R.E. Wingard, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 93, 4516 (1971)

- 146a R. Criegee, *Angew.Chem.* 74, 703 (1962)
b R. Criegee, W.-D. Wirth, W. Engel und H.A. Brune, *Chem. Ber.* 96, 2230 (1963)
- 147 L.F. Pelosi und W.T. Miller, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 4311 (1976)
- 148 H. Prinzbach, H.-D. Martin und J. Rivier, unpublizierte Versuche
- 149 T.A. Antkowiak, D.C. Sanders, G.B. Trimitsis, J.B. Press und H. Shechter, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 5366 (1972)
- 150 R.M. Coates und K. Yano, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 2203 (1973)
- 151 R.K. Bly und R.S. Bley, *J.Org.Chem.* 28, 3165 (1963)
- 152 S.C. Clarke und B.L. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 1967, 617
- 153 E. Grovenstein, Jr. und D.V. Rao, *Tetrahedron Lett.* 1961, 148
- 154 B. Šket und M. Zupan, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 3504 (1977)
- 155a D. Bryce-Smith und J.F. Lodge, *J.Chem.Soc.* 1963, 695
b E. Grovenstein, Jr., T.C. Campbell und T. Shibata, *J.Org. Chem.* 34, 2418 (1969)
- 156 K. Saito und T. Mukai, *Bull.Chem.Soc.Jap.* 1975, 2334
- 157 F.A.L. Anet, *J.Amer.Chem.Soc.* 84, 671 (1962)
- 158 J. Markert, Privatmitteilung
- 159 R.S.H. Liu und C.G. Krespan, *J.Org.Chem.* 34, 1271 (1969)
- 160 E.H. White, R.L. Stern, T.J. Lobl, S.H. Smallcombe, H. Maskill und E.W. Friend, Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 3247 (1976)
- 161 M. Sakai, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2297 und dort zit. Lit.
- 162 E.L. Allred und K.J. Voorhees, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 620 (1973) und dort zit. Lit.
- 163 Nguyễn Trong Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- 164 B. Halton, M.A. Battiste, R. Rehberg, C.L. Deyrup und M.E. Brennan, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 5964 (1967)
- 165a D.D. Haas und W.H. Rastetter, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 6355 (1976) und dort zit. Lit.
b J.P. Snyder und D.N. Harpp, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 7821 (1976)
- 166 G. Kretschmer, I.W. McCay, M.N. Paddon-Row und R.N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1339
- 167 P. Schipper, P.B.J. Driessen, J.W. de Haan und H.M. Buck, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 4706 (1974)
- 168 J.J. Bloomfield und D.C. Owsley, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1795
- 169 H. Yoshioka, T.J. Mabry und A. Higo, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 923 (1970)
- 170 F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D.M. Lemal, *Helv.Chim. Acta* 56, 1933 (1973)

- 171a A.B. Trenwith, Trans. Faraday Soc. 66, 2805 (1970)
b W.R. Roth, G. Ruf und P.W. Ford, Chem.Ber. 107, 48 (1974)
- 172 R. Sustmann, H. Trill und D. Brandes, Chem.Ber. 110, 245 (1977)
- 173 E.N. Cain und R.K. Solly, J.Amer.Chem.Soc. 95, 4791 (1973)
vgl. auch Lit. 88 und 186
- 174 Für Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien ist der umgekehrte Reaktionsweg bekannt: Bei Aceton-sensibilisierter Anregung bilden sich exo- und endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien.
L.G. Cannell, Tetrahedron Lett. 1966, 5967
- 175 Entsprechende Cycloadditionen sind bisher nur zwischen C=C-Doppelbindungen und einer σ -Bindung von Dreiringen beobachtet worden: H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, Angew.Chem. 89, 111 (1977); vgl. auch Lit. 7 und dort zit. Lit.
- 176a K. Hafner und H. Tappe, Angew.Chem. 81, 564 (1969)
b P. Radlick, W. Fenical und G. Alford, Tetrahedron Lett. 1970, 2707
- 177 E.A. Hill und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2047 (1967)
- 178 H. Prinzbach, K.-H. Lehr, H. Babsch und H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1977, 4199
- 179 W. Eberbach, Chem.Ber. 108, 1052 (1975)
- 180 S.W. Staley und T.J. Henry, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1239 (1969)
- 181 E. Druckrey, Dissertation, Universität Freiburg 1966
- 182 T.C. Shields, W.E. Billups und A.R. Lepley, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4749 (1968)
- 183 W.R. Roth, Tetrahedron Lett. 1964, 1009
- 184 M.S. Baird und C.B. Reese, Tetrahedron Lett. 1976, 2895
- 185 L.C. Dunn, Y.-M. Chang und K.N. Houk, J.Amer.Chem.Soc. 98, 7095 (1976)
- 186a Übersicht: R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen und H. Schmid, Nachr.Chem.Techn. 24, 394 (1976)
b R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta 60, 1325 (1977)
- 187 G. Büchi und J.E. Powell, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 89, 4559 (1967)
- 188 J.A. Berson und E.J. Walsh, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 90, 4729 (1968)
- 189 M.J.S. Dewar und L.E. Wade, J.Amer.Chem.Soc. 95, 290 (1973)
- 190 W.R. Dolbier, Jr., L. McCullagh, D. Rolison und K.E. Anapolle, J.Amer.Chem.Soc. 97, 934 (1975)
- 191 H. Wollweber, in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1c, 4. Aufl., S. 999ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1970 und dort zit. Lit.

- 192 J.P. Declercq, G. Germain und H. Henke, Cryst.Struct. Commun. 1973, 405
- 193 N. Kamezawa, K. Sakashita und K. Hayamizu, Org.Magn.Res. 1, 405 (1969)
- 194 R.E. Davis, Privatmitteilung
- 195 G.E. Hall und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2207 (1971)
- 196a B. Franzus, W.C. Baird, Jr., E.I. Snyder und J.H. Surridge, J.Org.Chem. 32, 2845 (1967) und dort zit. Lit.
b B. Franzus, W.C. Baird, Jr. und J.H. Surridge, J.Org.Chem. 33, 1288 (1968)
- 197 M. Traetteberg, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4265 (1964)
- 198 S.S. Butcher, J.Chem.Phys. 42, 1833 (1965)
- 199a F.A.L. Anet, J.Amer.Chem.Soc. 86, 458 (1964)
b F.R. Jensen und L.A. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 956 (1964)
- 200 N.L. Allinger, M.A. Miller, L.W. Chow, R.A. Ford und J.C. Graham, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3430 (1965)
- 201 K. Conrow, M.E.H. Howden und D. Davis, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1929 (1963)
- 202 W. Tochtermann, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 378 (1970) und dort zit. Lit.
- 203a H. Günther und R. Wenzl, Z.Naturforsch. 22b, 389 (1967)
b H. Günther, M. Görlitz und H.H. Hinrichs, Tetrahedron 24, 5665 (1968)
- 204a W.E. Doering und L.H. Knox, J.Amer.Chem.Soc. 79, 352 (1957)
b DMS UV-Atlas org. Verbindungen Vol. 1
- 205 D.M. Gale, W.J. Middleton und C.G. Krespan, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3617 (1966)
- 206 L.M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, London 1969
- 207 L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966
- 208 T.V. van Auken und K.L. Rinehart, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 84, 3736 (1962)
- 209 M. Franck-Neumann und M. Sedrati, Angew.Chem. 86, 673 (1974)
- 210 M.A. Battiste, J.F. Timberlake und H. Malkus, Tetrahedron Lett., 2529 (1976)
- 211 M. Franck-Neumann und M. Sedrati, Org.Magn.Res. 5, 217 (1973)
- 212 P.M. Subramanian, M.T. Emerson und A. LeBel, J.Org.Chem. 30, 2624 (1965)
- 213 G.W. Lowell und A. Ledwith, Quart.Rev. (London) 24, 119 (1970)
- 214 R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)

- 215 J. Bastide und J. Lematre, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970, 3543
- 216 R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew.Chem. 73, 170 (1961)
- 217 P. Asmus und M. Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974)
- 218a A.R. Brember, A.A. Gorman und J.B. Sheridan, Tetrahedron Lett. 1971, 653
- b G. Linstrumelle, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 642 und dort angegebene Literatur
- 219 T.W. Doyle, Can.J.Chem. 48, 1629 (1970)
- 220 J.A. Berson, Acc.Chem.Res. 1, 152 (1968) und dort zit. Lit.
- 221 F.-G. Klärner, Angew.Chem. 86, 270 (1974) und dort zit. Lit.
- 222 T. Toda, M. Nitta und T. Mukai, Tetrahedron Lett. 1969, 4401
- 223 J.S. Swenton, K.A. Burdett, D.M. Madigan, T. Johnson und P.D. Rosso, J.Amer.Chem.Soc. 97, 3428 (1975) und dort zit. Lit.
- 224 M. Kato, M. Funakura, M. Tsuji und T. Miwa, J.C.S. Chem. Commun. 1976, 63
- 225a G. Maas und M. Regitz, Chem.Ber. 109, 2039 (1976) und dort zit. Lit.
- b Übersicht: s. Lit. 102 S. 105 ff.
- c R. Wehner und H. Günther, J.Amer.Chem.Soc. 97, 923 (1975)
- d vgl. auch: W.-D. Stohrer, Chem.Ber. 106, 970 (1973)
- 226a W.-D. Stohrer und J. Daub, Angew.Chem. 86, 54 (1974)
- b F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. 1974, 19
- 227 S.W. Staley, M.A. Fox und A. Cairncross, J.Amer.Chem.Soc. 99, 4524 (1977)
- 228 F.-G. Klärner, Dissertation, Univ. Köln 1968
- 229 H. Prinzbach, J. Markert und J. Werp, unveröffentlichte Ergebnisse



LEBENS LAUF

Am 27. September 1941 wurde ich, Jürgen Werp, als Sohn des Kaufmanns Josef Werp und seiner Ehefrau Anna-Margareta, geb. Bruns, in Ostbevern/Kreis Warendorf geboren.

Von 1948 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Westbevern und anschließend das Konrad-Schlaun-Gymnasium in Münster, wo ich am 24.2.1962 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester des gleichen Jahres begann ich mit dem Studium der Chemie an der Wilhelms-Universität in Münster. Nach der Diplom-Chemiker-Vorprüfung im Mai 1965 setzte ich im Wintersemester 1965/66 das Chemiestudium an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br. fort. Dort legte ich im Juli 1969 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach fertigte ich die Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation an.

Während dieser Zeit war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, Akademischer Tutor der Stiftung Volkswagenwerk und wissenschaftlicher Angestellter (Assistent) am Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg tätig.

Am 17. September 1947 wurde der 1. Weltkrieg als ein
 "Weltkrieg" bezeichnet, der nicht nur die Nationen, sondern
 auch die Völker der Welt in Mitleidenschaft zog.

Im Jahr 1947 wurde die Welt in zwei Lager getrennt:
 das westliche Lager, das von den USA angeführt wurde,
 und das östliche Lager, das von der Sowjetunion angeführt wurde.

Die Sowjetunion war die führende Kraft im östlichen Lager.
 Sie hatte die Kontrolle über die Länder des Ostens, die
 von der Sowjetunion besetzt waren. Die Sowjetunion
 war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.

Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.
 Die Sowjetunion war die einzige Supermacht im östlichen Lager.

